

Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gert König
aus Minden (Westf.)

1960

Springer-Verlag
Berlin - Göttingen - Heidelberg

Als Dissertation genehmigt

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1960

Dekan : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichtersteller: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichtersteller: Universitätsprofessor Dr. ■ Andreß

K.



Sonderdruck aus:

Beiträge zur Mineralogie und Petrographie 7 (1960) Nr. 6

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen

Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems

Von

GERT KÖNIG

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. August 1960)

Inhalt	Seite
Abstract	409
A. Einleitung und Problemstellung	409
B. Beschreibung der Untersuchungsmethoden.	411
C. Die chemische, optische und röntgenographische Untersuchung von Mischkristallen aus (Ca, Mg, Fe ²⁺)SiO ₃ und Na ⁺ , Al ³⁺ und Fe ³⁺	413
I. Literaturübersicht	413
II. Theoretische Diskussion der untersuchten Schmelzsysteme.	414
III. Versuchsergebnisse	416
1. Die Aufnahme der Ionen Na ⁺ , Al ³⁺ und Fe ³⁺ in das (Ca, Mg, Fe ²⁺)SiO ₃ -Gitter und ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Mischkristallbildung S. 416. — 2. Röntgenographische Untersuchungen S. 421. — 3. Optische Untersuchungen S. 424.	
D. Der Einbau von Fe ³⁺ in Si ⁴⁺ -Positionen	426
I. Literaturübersicht	426
II. Diskussion der Versuchsergebnisse	427
E. Das Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten und die synthetische Darstellung von rhombischem Enstatit	428
I. Literaturübersicht	428
II. Versuchsergebnisse	428
F. Einige geochemische und petrographische Schlußfolgerungen.	429
G. Zusammenfassung der Ergebnisse	430
Literatur	434

Abstract

In synthetic melts was investigated the substitution of Na⁺, Al³⁺ and Fe³⁺ in the crystal lattice of several CaSiO₃-MgSiO₃-Fe²⁺SiO₃-pyroxenes by means of microanalytical-, X-ray- and optical methods. A considerable mutual influence of these ions could be observed.

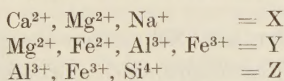
Optical and X-ray methods are not sufficient for the determination of smaller components in mixed crystals. By combining them with the chemical analysis the partly known system diopside-jadeite could be set right. Further more some other systems seem to contain mixed crystals instead of the pure compounds as was suggested formerly.

The methods used in determining the maximum solubility to the present date proved to be insufficient. As a better way the extrapolation of solidus curves is proposed.

The influence of larger quantities of Fe³⁺ in Si⁴⁺-position upon the diopside lattice was investigated as well as the problem of the immiscibility gap between pigeonites and augites. Rhombic enstatite was for the first time synthetically prepared from a melt.

A. Einleitung und Problemstellung

Die Pyroxene folgen ihrer chemischen Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel XYZ₂O₆, wobei die X-, Y- und Z-Positionen vorwiegend durch die Ionen



belegt sind. Unter diesen Ionen sind wiederum Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ und Si⁴⁺ die wichtigsten, so daß man die natürlichen Pyroxene bei übersichtlicher Darstellung

im allgemeinen als Glieder des pseudoternären Systems $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ auffaßt. Die wichtigsten Pyroxene finden sich dabei im Trapez $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Diopsid) — $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (Hedenbergit) — FeSiO_3 (Ferrosilit) — MgSiO_3 (Enstatit). Wollastonit (CaSiO_3) hat nicht mehr Pyroxenstruktur.

Analog den Feldspäten bilden die Pyroxene nicht immer durchgehende Mischkristallreihen, sondern zwischen den Ca-armen monoklinen Pyroxenen (Pigeoniten) und Ca-reichen Pyroxenen (Augiten) besteht nach Auffassung vieler Autoren eine Mischungslücke. Der strukturelle Grund für die Unmischbarkeit ist wie bei den Feldspäten in den verschiedenen Raumgruppen für Pigeonite (C_{2h}^5) und Augite (C_{2h}^6) zu suchen. Außerdem treten die Ca-armen Pyroxene auch noch in einer rhombischen Reihe auf, der Enstatit (MgSiO_3) außerdem in einer weiteren monoklinen Hochtemperatur-Modifikation.

Trotz vieler Arbeiten über die natürlichen Pyroxene und über synthetische Schmelzprodukte besteht auch heute noch über viele Grundfragen dieser Mineralgruppe bei den Autoren keine Einigkeit, z. B. über die Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten synthetischer Schmelzen mit bekannter Zusammensetzung messend verfolgt. Dabei sollen im besonderen die Schmelzgleichgewichte zwischen den Ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} und Si^{4+} in den Pyroxenen untersucht werden. Im Rahmen des *Augitproblems* ist besonders die Aufklärung über den Mechanismus beim Eintritt von Na^+ und Al^{3+} (als $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, Jadeit) sowie Na^+ und Fe^{3+} (als $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, Akmit) in das $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ -Gitter sehr wichtig. Dabei soll untersucht werden, in welchem Maße Al_2O_3 und Fe_2O_3 allein in das Gitter aufgenommen werden — ohne Kompensation einwertiger Elemente — und wie die Zusammensetzung des Wirtskristalls ($\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$, ausgehend von der Diopsidecke des Pyroxentrapezes, Einfluß auf die Mischkristallbildung hat (Kapitel C).

Um diese kristallchemischen Ergebnisse zu unterbauen, sind die optischen und röntgenographischen Daten der einzelnen chemisch definierten Kristallphasen bestimmt worden. Diese Untersuchungen sollen die Grundlage für Schlußfolgerungen auf die *magmatischen Schmelzgleichgewichte* und auf *metasomatische Reaktionen* bilden (Kapitel F).

Nach dem Schrifttum hat es den Anschein, daß die natürlichen Vorkommen nicht mit der notwendigen Gründlichkeit untersucht wurden. Manche Autoren nehmen an, daß beispielsweise die *Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten* durch Zusatzelemente geschlossen werden kann. Diese Frage wird in Kapitel E behandelt werden.

In der Silikatchemie wie in der Petrographie ist die *isomorphe Vertretung des Si^{4+} durch andere Elemente* von großem theoretischem und praktischem Interesse. Während der Ersatz des Si^{4+} durch Al^{3+} unbestritten ist und in weitem Umfange stattfinden kann, ist der Austausch gegen andere Ionen wie Fe^{3+} und Ti^{4+} bisher von vielen Autoren verneint worden. Die Untersuchung dieses Problems für das Fe^{3+} erfolgt in Kapitel D.

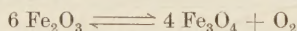
Die Zusammensetzung der aus Schmelzen ausgeschiedenen Kristalle wird bei der *Bearbeitung von Zustandsdiagrammen* normalerweise mit röntgenographischen oder optischen Methoden bestimmt. Es wird in dieser Arbeit gezeigt werden, daß diese physikalischen Methoden zur Bestimmung mancher geringerer

Mischkristallkomponenten nicht empfindlich genug sind. Einige bekannte Diagramme dürften daher in dieser Hinsicht zu verbessern sein. Es wird ferner gezeigt werden, daß das von manchen Autoren angewendete Verfahren zur Bestimmung von *Grenzkonzentrationen der Mischkristallbildung* nicht exakt genug ist, so daß andere Wege begangen werden müssen (Kapitel CI).

B. Beschreibung der Untersuchungsmethoden

Die Mischungen wurden aus geglühten und damit H_2O - und CO_2 -freien, reinen oxydischen Substanzen hergestellt und in selbstgeschmiedeten Platintiegeln zu Chargen von etwa 2,5 g in einem Silitab-Ofen geschmolzen. Dabei betrug die Temperaturkonstanz etwa $\pm 5^\circ C$. Fe-freie Proben kann man in offenen Tiegeln ansetzen. Dagegen müssen Fe-haltige Schmelzen in evakuierte Quarzrohre eingeschlossen werden. Na^+ führten wir in Form eines aus Soda und SiO_2 hergestellten Glases der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4 SiO_2$ mit der Brechzahl $n=1,491$ zu. Fe^{2+} wurde als Mischung von Fe_3O_4 und elementarem Fe (ferrum reductum) zugegeben, Fe^{3+} als Fe_2O_3 .

Fe^{3+} -haltige Proben, die kein Fe^{2+} enthalten, beginnen bei $\sim 1300^\circ C$ so große Mengen Sauerstoff abzugeben, daß die Quarzampullen zerplatzen. Diese Gasabgabe ist erklärlich, da Fe_2O_3 nach den Untersuchungen mehrerer Autoren, z. B. SOSMAN und HOSTETTER (1915, 1916), SCHMAHL (1941), ERNST (1943), NOVOTNY und FUNK (1951) und MUAN (1957) bei höheren Temperaturen nach der Gleichung



Sauerstoff abgibt. Diese Reaktion ist eine ausgesprochene Gleichgewichtsreaktion. Der Sauerstoff-Partialdruck ist dabei nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art der anderen anwesenden Phasen bzw. von der Zusammensetzung der Schmelze abhängig.

Durch den Fe^{3+} -Zusatz wird jedoch die Kristallisationstemperatur der Pyroxene unter $1300^\circ C$ gedrückt, so daß bei dieser Temperatur schon vollständige Schmelze eingetreten ist.

Die Proben wurden bis zur völligen Schmelze erhitzt, mit einer Geschwindigkeit von $40^\circ C/24$ Std abgekühlt und schließlich abgeschreckt. Bei schlecht kristallisierenden Schmelzen schaffte eine Unterkühlung um etwa 100° genügend Kristallisationskeime, die dann bei höherer Temperatur zu größeren Kristallen weiterwuchsen.

Von den Schmelzkuchen wurde eine Scheibe für die Herstellung eines Dünnschliffes abgeschnitten, der Rest zerkleinert (bei Fe^{2+} -haltigen Proben unter Oxydationsschutz) und durch ein Sieb von 0,06 mm Maschenweite gesiebt. Die Trennung der einzelnen Phasen erfolgte mittels Schwerkflüssigkeiten und/oder (bei eisenhaltigen Substanzen) im Magnetscheider. Nach jedem Trennvorgang prüften wir unter dem Mikroskop auf Homogenität. Für Dichten $> 3,33$ wurde eine Lösung von Jod in Methylenjodid benutzt.

Der Anteil an glasigen Verunreinigungen im isolierten Konzentrat war $< 2-3\%$. Da die Gläser eine von den Kristallen nicht sehr abweichende Zusammensetzung hatten, beträgt der hierdurch verursachte Fehler weniger als 1%. Bei oxydischen Verunreinigungen (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) war die Reinheit größer als 99,7%. Die Verluste an Na durch Verdampfen lagen innerhalb der analytischen Fehlergrenze. Die Ausbeute an so reinem homogenem Material betrug je nach Schmelze 10–100 mg, also etwa 0,4–4% der Einwaage. Von diesem Material wurde in allen Fällen eine Straumanis-Pulveraufnahme angefertigt und der Rest quantitativ mikroanalytisch analysiert. Für die optischen Untersuchungen benutzten wir neben den Dünnschliffen weniger reine Fraktionen zu Streupräparaten.

Zur Analyse wurde eine Probe von — wenn vorhanden — ~ 30 mg im Platintiegel durch Abrauchen mit H_2SO_4 -HF aufgeschlossen. Ca und Na wurden flammenphotometrisch bestimmt, die übrigen Elemente spektralphotometrisch im Zeisschen Spektralphotometer. Da die Fe^{2+} -haltigen Schmelzen im allgemeinen eine größere Ausbeute an reinem Material ergaben, konnte Fe^{2+} durch Titration mit $n/50 KMnO_4$ in einer besonderen, unter nachgereinigtem Stickstoff aufgeschlossenen Probe bestimmt werden. Der Gehalt an Fe^{3+} ergab sich dann aus der Differenz des spektralphotometrisch bestimmten Gesamteisengehaltes und des Fe^{2+} -Gehalts. Wegen der geringen Einwaage ist der Fehler dieser Bestimmung, der schon bei der Makroanalyse Schwierigkeiten bereitet, groß.

Die für die einzelnen Bestimmungen nötigen Eichkurven wurden unter Zusatz der möglichen Begleitelemente hergestellt und überhaupt die bei Mikroanalysen notwendigen Vorichtsmaßnahmen getroffen. Durch mehrere Analysen synthetischer Schmelzen von genau bekannter Zusammensetzung bestimmten wir den Gesamtfehler (also einschließlich Aufschluß-, Verdünnungs-, Pipettierungs- und Apparatefehler) für jedes Element. Aus der Analysentabelle 8 im Anhang ist zu ersehen, daß die maximale Abweichung der Analysensumme $\pm 5\%$ beträgt.

Tabelle 1. Übersicht über die analytischen Methoden

Element	Methode	Literatur	Relativer Fehler %
Na	Flammenphotometrie	HERRMANN, R.: Flammenphotometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956	$\pm 2,5$
Ca	Flammenphotometrie	HERRMANN, R.: Flammenphotometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956	± 3
Mg	Eriochromschwarz T	DIRSHEL, W., und H. BREUER: Mikrochemie 40 , 322 (1953)	± 5
Al } Fe ³⁺ }	Ferron	DAVENPORT, W. H.: Anal. Chem. 21 , 710 (1949)	± 4 $\pm 1,5$
Fe ²⁺	Titration mit KMnO ₄	—	± 40

Unter Zugrundelegung einer Pyroxen-(Metasilikat-)struktur XYZ_2O_6 , die optisch und röntgenographisch nachgewiesen wurde, konnte aus den Kationen der SiO₂-Anteil berechnet werden. Fe³⁺ und Al³⁺ werden an Na gekoppelt, der Überschuß an Fe³⁺ bzw. Al³⁺ wird auf die Y- und Z-Position verteilt. Als Beispiel sei die Berechnung der Probe 34 angeführt. Analytisch wurden bestimmt:

Gew.-%			
NaO _{0,5}	3,3	entspr.	24,6 NaFeSi ₂ O ₆ entspr. 8,47 FeO _{1,5}
FeO _{1,5}	12,1		
	<u>-8,47</u>		
	3,63	entspr.	6,3 CaFe ₂ SiO ₆ entspr. 1,28 CaO
CaO	17,6		
	<u>-1,28</u>		
	16,32	entspr.	34,0 Ca ₂ Si ₂ O ₆
MgO	14,2	entspr.	35,5 Mg ₂ Si ₂ O ₆
	47,2		100,4
			<u>-47,2</u>
			53,2% SiO ₂

Aus den so gewonnenen Gewichtsprozenten wurden die Molprozentage berechnet.

Die Verteilung der Ionen auf die X-, Y- und Z-Positionen erfolgte nach Vorschlägen, wie sie z. B. bei NORTON und CLAVAN (1959) zu finden sind und wie sie zu Beginn des Kapitels A angeführt sind. Danach tritt Fe³⁺ bevorzugt in Y-, Al³⁺ bevorzugt in Z-Position ein. Nach diesen Gesichtspunkten wurden auch die Formeln im Kapitel C III 1 berechnet.

Die Röntgenaufnahmen wurden in Siemens-Kammern mit dem Durchmesser 57,3 mm mit FeK _{α} -Strahlung hergestellt.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten untersuchten wir Dünnschliffe und Streupräparate. Die *Brechzahlen* und damit die Doppelbrechung wurden durch Einbettung bestimmt, und zwar für Na-D-Licht. Spaltstücke aller Lagen standen wegen des den Körnern anhaftenden Glases zur Verfügung. Bei Proben ohne Zonarbau beträgt der Fehler $\pm 0,001$. Bei Zonarbau ist die Abweichung größer. In diesen Fällen wurde eine Anzahl von Werten gemessen und daraus das Mittel gebildet. Bei sehr stark eisenhaltigen Proben mit sehr starkem Zonarbau war nur die Bestimmung von n_β sinnvoll. Wegen einer ausgeprägten Einregelung der Körner in manchen Schliffen und des meist großen *Achsenwinkels* ($60-90^\circ$) konnte 2 V nicht überall im Drehtisch direkt eingemessen werden, sondern mußte aus der stereographischen Projektion entnommen werden. Diese Werte sind mit einem größeren Fehler behaftet. *Die Farben, die Stärke des Pleochroismus und die Dispersion* wurden subjektiv geschätzt.

C. Die chemische, optische und röntgenographische Untersuchung von Mischkristallen aus $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ und $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

I. Literaturübersicht

Die ersten Synthesen von Pyroxenen sind in dem Handbuch der Mineralchemie von DOELTER (1914) zusammenfassend behandelt. Unter den angeführten Arbeiten verdient diejenige von MOROZEWICZ (1899) hervorgehoben zu werden. MOROZEWICZ isolierte aus großen Schmelzmassen braune Pyroxene mit einem Gehalt an $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25,35\%$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,82\%$ und geringen Alkaligehalten ($1,9\%$). SEGNET (1953) griff dieses Problem der Löslichkeit von Sesquioxiden wieder auf und stellte als Löslichkeitsgrenze für Al_2O_3 und Fe_2O_3 in Diopsid 13 bzw. 10% fest, indem er die Komponenten so lange temperte, bis eine homogene Phase entstanden war. SEGNET zog aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß die Hälfte der angegebenen Al^{3+} - bzw. Fe^{3+} -Mengen in Si-Position eingetreten sein müssen. Schon FAUST (1936) und ROSENQUIST (1951) konnten zeigen, daß Fe^{3+} in das Gitter der Feldspäte eintreten kann. ROSENQUIST stellte dabei eine starke Temperaturabhängigkeit der Fe^{3+} -Aufnahme fest. Beim Übergang Diopsid-Klinoenstatit nimmt nach SEGNET die Löslichkeit für Al_2O_3 schnell auf einen Gehalt von 5% ab. Leider gibt SEGNET weder die Kristallisationstemperaturen noch röntgenographische Daten an. Die von SEGNET gefundene Zunahme der Löslichkeit von Al_2O_3 bei steigendem Ca-Gehalt in der Reihe Klinoenstatit-Diopsid wird unterstützt durch eine nicht im Original zu beschaffende Arbeit von SVETKOV (1945), in der von Diopsid-CaAl[AlSiO₆]-Mischkristallen mit 18–19 Gew.-% Al_2O_3 berichtet wird.

Nach den bisherigen Ergebnissen werden also Al_2O_3 und Fe_2O_3 in beträchtlichen Mengen von Pyroxenen mit 2wertigen Kationen aufgenommen, wobei sich eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Wirtskristalls abzeichnet.

Untersuchungen über Mischkristalle zwischen Augiten und $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ -Pyroxen (Akmit und Jadeit) beschreibt ebenfalls schon DOELTER (1914). Auch MOROZEWICZ (1899) fand Aegirin-Augite in seinen Schmelzen. SCHUMOFF-DELEANO (1913) beobachtete beim Zusammenschmelzen von synthetischem Diopsid und natürlichem Jadeit homogene Schmelzprodukte bis zu 5% Jadeit. Bei höheren Jadeit-Konzentrationen trat eine Glasphase auf. In den bei YODER (1950) veröffentlichten (vorläufigen) Diagrammen werden keine Mischkristalle Diopsid-Jadeit angegeben, ebenso nicht in dem System Akmit-Jadeit. Allerdings wurde von den Autoren N. N. (1948/49) vermutet, daß der Diopsid irgendwelche Komponenten in sein Gitter aufgenommen habe.

Diese Ergebnisse stehen jedoch in einem Widerspruch zu den zahlreichen in der Natur gefundenen Mischgliedern zwischen Diopsid und Jadeit in Form der Omphacite und Diopsid-Jadeite, die bis etwa 50 % Jadeit enthalten. Allerdings finden sich nach NIGGLI (1943) Omphacite nur in metamorphen Gesteinen und sind als Bestandteil des Eklogits ausgesprochene Hochdruckminerale. Es ist daher verständlich, daß die bei normalem Druck durchgeführten Schmelzen von SCHUMOFF-DELEANO (1913) und YODER (1950) zu keiner omphacitähnlichen Zusammensetzung führten. So ist auch Jadeit von BOYD und ENGLAND (1955/56) bei hohen Drucken dargestellt worden, während bis dahin viele Versuche, Jadeit in experimentell vernünftigen Zeiten bei normalen oder mittleren Drucken (einige hundert Atmosphären) zu synthetisieren, fehlgeschlagen waren (vgl. YODER 1950). Dagegen sind Diopsid-Akmit-Mischkristalle verschiedentlich hergestellt worden — K. H. SCHÜLLER (1958), EULER u. HELLNER (1958) —, so daß zwischen diesen beiden Komponenten auch synthetisch eine lückenlose Mischkristallreihe besteht.

II. Theoretische Diskussion der untersuchten Schmelzsysteme

Die vorliegenden Untersuchungen wurden nicht mit dem Ziel durchgeführt, etwa eine Art Zustandsdiagramm des Systems $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+})\text{SiO}_3 - \text{Na}(\text{Al, Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$ bzw. Al_2O_3 und Fe_2O_3 aufzustellen — dieses ist bei dem Umfang des in Frage kommenden Gebietes auch kaum möglich —, sondern es sollte nur ein Überblick über die Verhältnisse in diesem System gegeben werden, um die darin verborgen liegenden Probleme zu erkennen. So hat diese Arbeit eine Reihe ungelöster Fragen aufgeworfen.

Die in den Schmelzen auftretenden Pyroxen-Phasen wurden isoliert und sowohl optisch und röntgenographisch bestimmt wie auch chemisch analysiert. Es hat sich gezeigt, daß optische und röntgenographische Verfahren oft zu unempfindlich sind, um geringe Mischkristallkomponenten zu erfassen. Dabei fehlen für einen Teil der Mischkristalle auch die experimentellen Unterlagen. Außerdem kann man in den hier untersuchten Fällen meist nicht unterscheiden, ob z. B. bei der Mischung von $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ eine Änderung optischer und röntgenographischer Konstanten auf die Aufnahme von Al_2O_3 allein oder auf die Aufnahme von Na^+ und Al^{3+} zusammen zurückzuführen ist und in welchen Verhältnissen Na^+ und Al^{3+} in den Wirtskristall eintreten. Hier hilft nur die Analyse weiter. Die Verhältnisse seien an dem pseudobinären System Diopsid-Jadeit (Proben 4, 5 und 3) näher erläutert.

Nach YODER (1950) gilt für dieses System die in Abb. 1 dargestellte Liquiduskurve. Die Proben 4, 5, 3 wurden alle bis zur vollständigen Schmelze erhitzt und dann langsam auf 1200° abgekühlt. Die Restschmelze sollte dann, wenn sich stets Gleichgewicht eingestellt hat, bei dieser Temperatur die gleiche Zusammensetzung haben. Wie der Zonarbau zeigt, der besonders deutlich bei den eisenhaltigen Proben erkennbar ist, ist dieses Gleichgewicht aber nicht erreicht worden. Eine Schmelze der Zusammensetzung Nr. 4 (90 % Di + 10 % Ja) wird also zuerst Mischkristalle der Zusammensetzung a bei der Temperatur $T_4 = T_a$ ausscheiden. Die Schmelze reichert sich mit Jadeitkomponente an, und es kristallisieren dann nach dem Schema eines Eutektsystems mit Mischkristallbildung jadeitreichere Kristalle aus, bis zur Zusammensetzung e bei der Temperatur $T_e = 1200^\circ \text{C}$ (vgl. Abb. 1). Analytisch wird der Mittelwert m bestimmt. Man würde den

gleichen Wert erhalten, wenn man bei der Temperatur $T_m = \frac{T_4 + T_e}{2}$ das Schmelzgut bis zur völligen chemischen Homogenität der Kristalle tempern würde. Es ist aber in experimentell vernünftigen Zeiten selten möglich, diese Homogenität zu erreichen. Aus diesem Grunde wurde der oben dargestellte Weg eingeschlagen.

Man kühlt die Schmelzen alle auf die gleiche Temperatur ab (1200°) und ordnet den gefundenen Analysenwerten den Mittelwert aus T_α und 1200° zu, wie in Abb. 1 geschehen. Dabei wird angenommen, daß die Liquiduskurve linear verläuft und vernachlässigt, daß das System nicht binär ist.

Ist die Liquiduskurve nicht bekannt, so kann man prinzipiell nur qualitative Vergleiche ziehen. Es seien die Verhältnisse an den Proben 62, 64, 74 demonstriert. In Abb. 2 ist die Liquiduskurve AB für das System Jadeit-Diopsid eingetragen. AC sei eine willkürlich angenommene Liquiduskurve für das System (Di + 15% Al_2O_3)-Jadeit. Eine Schmelze der Zusammensetzung D werde abgekühlt bis 1200° . Dann ist im Falle der Kurve AB die mittlere Schmelzzusammensetzung

50% Di, im Falle der Kurve AC 40% Di. Ist die zugehörige Soliduskurve jedoch sehr steil, d. h. die Mischbarkeit gering, fallen diese Unterschiede nicht sehr ins Gewicht, die Kurven AB_s und AC_s weichen kaum voneinander ab.

In den Fällen, in denen die Liquiduskurve nicht bekannt ist, kann man zu einer halbquantitativen Charakterisierung der Schmelzgleichgewichte die Konzentration in der Ausgangsschmelze verwenden, die den mittleren Konzentrationen in der Schmelze in erster Näherung proportional sind. Aus der Form der Kurven, die mit diesen Werten aufgestellt sind (Abb. 4, 5, 6, 7), kann man aber trotzdem anschaulich den Gang der Mischkristallbildung in Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung entnehmen. Die in Kapitel C III und auch von anderen Autoren — z. B. SEGNET (1953) — angegebenen *scheinbaren Grenz-*

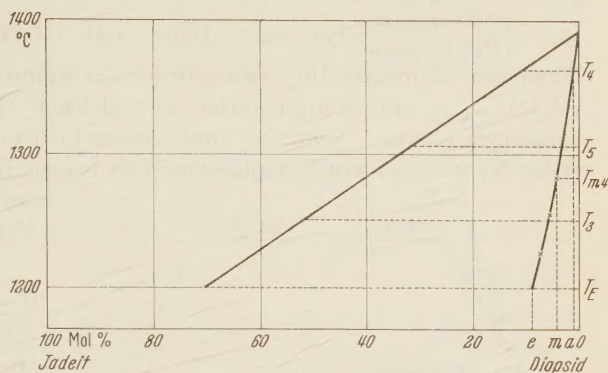


Abb. 1. Pseudobinäres System Diopsid-Jadeit. Liquiduskurve nach YODER (1950). Der Jadeitgehalt der festen Phasen wurde aus dem Na^+ -Gehalt berechnet. (Nähere Erläuterungen im Text)

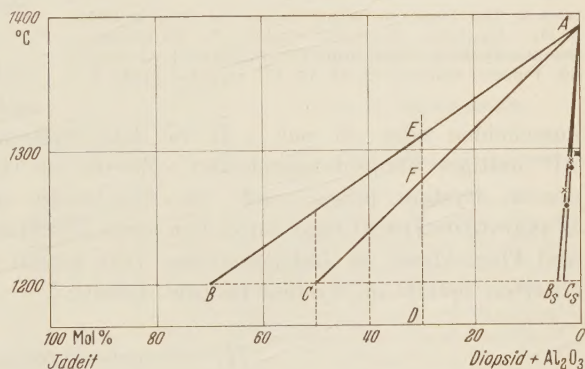


Abb. 2. Demonstration der Abhängigkeit der mittleren Zusammensetzung der Kristalle von der Lage der Liquiduskurve im pseudobinären System Jadeit—(Diopsid + 15% Al_2O_3). Der Jadeitgehalt wurde aus dem Na^+ -Gehalt berechnet. (Nähere Erläuterungen im Text)

konzentrationen der Mischkristallbildung können sich nur auf die gegebenen Verhältnisse (Zonarbau) beziehen. Will man die wahren Grenzwerte ermitteln, so muß man die Soliduskurven extrapolieren.

Zur einfacheren Darstellung sei bei den Proben, bei denen die Zusammenhänge zwischen Liquidus- und Soliduskurve bekannt sind, der Verteilungskoeffizient $k_X = \frac{[\text{MeO}]_{\text{Kristall}}}{[\text{MeO}]_{\text{Schmelze}}}$ berechnet. Dabei stellt $[\text{MeO}]_{\text{Kristall}}$ die Konzentration des Oxyds des Elementes Me — ausgedrückt in Molprozenten — im Kristall dar und $[\text{MeO}]_{\text{Schmelze}}$ die Konzentration des gleichen Oxyds bei mittlerer Schmelzzusammensetzung. Schmelze und ausgeschiedene Pyroxene werden dabei in erster Näherung als ein Zweiphasensystem betrachtet, ungeachtet etwa schon vor den Pyroxenen ausgeschiedener Kristallarten.

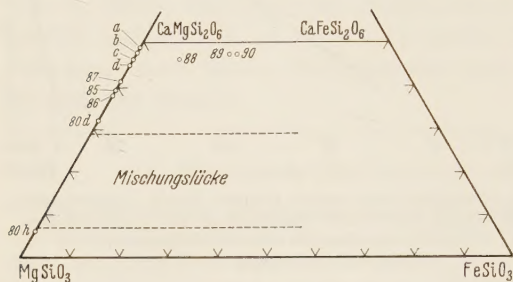


Abb. 3. Die Lage der Wirtskristalle im System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Es bedeutet: Punkt *a* Probe 3, 43, 91. Punkt *b* Probe 64, 74, 57, 39, 53, 60. Punkt *c* Probe 5, 62, 34, 44, 46. Punkt *d* Probe 4, 5

ausscheiden oder ob sich z. B. in dem System Diopsid-Anorthit nicht ein Al^{3+} -haltiger Diopsid ausscheidet. Zweifel an der Reinheit des Diopsids in diesem System lassen auch die Ergebnisse anderer Autoren aufkommen. WASHINGTON (1922) fand Anzeichen einer Mischkristallbildung zwischen Diopsid und Plagioklasen in Jadeitgesteinen (vgl. hierzu auch den oben, Kapitel C I, zitierten Befund im System Diopsid-Jadeit).

III. Versuchsergebnisse

In der Tabelle 8 ist die Zusammensetzung der Schmelzmischungen samt den Analysen und optischen Daten der aus diesen Schmelzen kristallisierten Pyroxene aufgeführt. Abb. 3 zeigt die Lage der Wirtskristalle $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ im System $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$. In diese Wirtskristalle treten die Ionen Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} ein. Durch diese Wahl der Schmelzmischungen sollte einmal am Beispiel des Diopsids als Wirtsgitter die Mischkristallbildung in Abhängigkeit von verschiedenen Gehalten an Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} untersucht werden. Zum anderen sollte der Einfluß des Verhältnisses $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Fe}^{2+}$ im Wirtsgitter auf die Aufnahmefähigkeit für die 1 und 3wertigen Ionen festgestellt werden.

1. Die Aufnahme der Ionen Na^+ , Al^{3+} und Fe^{3+} in das $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ -Gitter und ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Mischkristallbildung. Im folgenden sind die Analysendaten der Proben, nach den einzelnen zugemischten Ionen geordnet, zusammengestellt. Dabei sei darauf hingewiesen, daß die Werte $\frac{[\text{MeO}]_{\text{Kristall}}}{[\text{MeO}]_{\text{Schmelze}}}$ nur näherungsweise gelten, wenn die Soliduskurven nicht bekannt

Die Verteilungsquotienten für die Proben 4, 5 und 3 sind für Na fast konstant, für Al jedoch nicht ($K_{\text{Na}} = 0,11, 0,11, 0,12$; $K_{\text{Al}} = 0,119, 0,202, 0,225$). Das heißt, für die geringen Konzentrationen des Na gilt das Massenwirkungsgesetz.

Es wäre zu untersuchen, ob in anderen pseudobinären Systemen sich wirklich reine Komponenten

sind, wie im theoretischen Teil (Kapitel C II) gezeigt wurde. Sie können *nicht* für quantitative Aussagen benutzt werden, geben jedoch für qualitative Aussagen einen guten Überblick.

Es bedeutet: Ja = Jadeit He = Hedenbergit
Ak = Akmit En = Enstatit

Al-Aufnahme. Es wurden Schmelzen mit Diopsid, Diopsid-Enstatit und Diopsid-Hedenbergit als Wirtskristallen hergestellt. Zugemischt wurde das Al^{3+} in Form von Al_2O_3 allein, als Jadeit ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), zum Teil in Gegenwart von Akmit ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) oder Fe_2O_3 .

Einbau von Al^{3+} allein

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$		$[\text{Al}]_{\text{Krist.}}$ $[\text{Al}]_{\text{Schm.}}$	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.		
53	Di + 15 Al_2O_3	15,8	13,2	0,835	$\text{Ca}_{0,84}\text{Mg}_{0,90}\text{Al}_{0,26}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$

Diese Probe gibt in Übereinstimmung mit SEGNET (1953) die *scheinbare Grenzkonzentration* der Mischbarkeit Diopsid- Al_2O_3 an. Das gleiche geht aus der Abb. 4, Kurve b hervor. Die *wahre Grenzkonzentration* (vgl. Kapitel C II) liegt aber höher.

Bis zu dieser Konzentration (~ 13 Mol.-%) (Abb. 4, Kurve a) ist die Konzentration des Al^{3+} im Kristall gleich der der Schmelze (nach SEGNET 1953). Al^{3+} allein wird also ungehindert aufgenommen.

Einbau von Al^{3+} in Gegenwart von Na^+

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$		$[\text{Al}]_{\text{Krist.}}$ $[\text{Al}]_{\text{Schm.}}$	Mol.-% Na Kristall	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
4	Di + 10 Ja	2,66	1,77	0,66	1,10	$\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{1,03}\text{Al}_{0,05}[\text{Al}_{0,07}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$
5	Di + 30 Ja	7,89	2,61	0,33	1,38	$\text{Ca}_{0,85}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{1,00}\text{Al}_{0,09}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
3	Di + 50 Ja	12,9	3,13	0,24	1,69	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{0,97}\text{Al}_{0,10}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
85	Di + 11 En + 30 Ja	7,80	1,95	0,25	1,20	$\text{Ca}_{0,74}\text{Na}_{0,05}\text{Mg}_{1,15}\text{Al}_{0,06}[\text{Al}_{0,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$
88	Di + 42 He + 30 Ja	8,28	2,22	0,27	2,01	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{0,80}\text{Fe}_{0,18}\text{Al}_{0,05}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_6]$
64	Di + 15 Al_2O_3 + 1 Ja	16,0	13,2	—	0,286	$\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,01}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{0,27}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$
62	Di + 15 Al_2O_3 + 5 Ja	17,0	13,3	—	0,552	$\text{Ca}_{0,79}\text{Na}_{0,02}\text{Mg}_{0,91}\text{Al}_{0,28}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$
74	Di + 15 Al_2O_3 + 20 Ja	20,8	12,6	—	0,761	$\text{Ca}_{0,82}\text{Na}_{0,03}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{0,27}[\text{Al}_{0,24}\text{Si}_{1,76}\text{O}_6]$
91	Di + 10 Al_2O_3 + 30 Ja	18,1	10,6	—	1,05	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{0,87}\text{Al}_{0,23}[\text{Al}_{0,19}\text{Si}_{1,81}\text{O}_6]$

Während Al^{3+} in Abwesenheit von Na^+ vom Diopsidgitter gut aus der Schmelze aufgenommen wird, ist bei *Gegenwart von Na^+ der Einbau von Al^{3+} gehemmt*. Das $[\text{Al}]_{\text{Kr}}/[\text{Al}]_{\text{Schm}}$ -Verhältnis der Proben 4, 5, 3 sowie 85 und 88 liegt weit unter 1, die Kurve c in Abb. 4 liegt viel tiefer als die Kurve a.

Bei den Proben 64, 62 und 74, in denen ein großer Al^{3+} -Überschuß vorliegt, sind die Verhältnisse verwickelt. In den Proben 64, 62 und 74 wird trotz des Na^+ -Gehaltes die

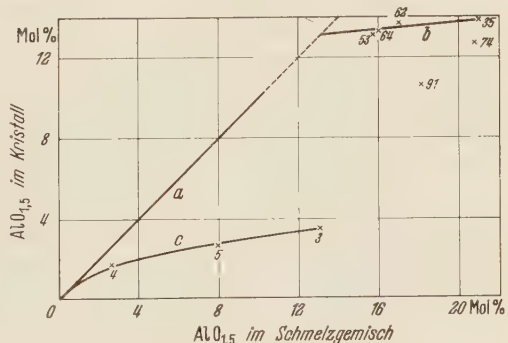


Abb. 4. Die Al^{3+} -Aufnahme in den Diopsid in Abhängigkeit von der Al^{3+} -Konzentration in der Schmelze und verschiedenen Na^+ -Gehalten. (Nähere Erläuterungen im Text)

scheinbare Grenzkonzentration des Al^{3+} von ~ 13 Mol.-% erreicht. In Probe 91 ist jedoch das Na^+/Al^{3+} -Verhältnis so groß, daß nur noch ~ 10 Mol.-% Al_2O_3 aufgenommen werden. Aus diesen wenigen Proben lassen sich noch keine quantitativen Aussagen machen, jedoch scheint die Al^{3+} -Aufnahme sowohl von der absoluten Na^+ -Konzentration im Kristall wie von dem Verhältnis $\frac{[Na^+]_{Kr}}{[Al^{3+}]_{Kr}}$ abhängig zu sein (Probe 74 und 91).

Die enstatit- und hedenbergithaltigen Wirtskristalle nehmen weniger Al^{3+} auf als der Diopsid.

Der Einbau von Al^{3+} in Gegenwart von Fe^{3+}

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $AlO_{1,5}$		Mol.-% $FeO_{1,5}$ Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.		
60	Di + 10 Fe_2O_3 + 15 Al_2O_3	16,3	15,8	6,92	$Ca_{0,75}Mg_{0,81}Al_{0,20}Fe_{0,24}^{3+}[Al_{0,44}Si_{1,56}O_6]$
53	Di + 15 Al_2O_3	15,8	13,2	—	$Ca_{0,84}Mg_{0,90}Al_{0,26}[Al_{0,26}Si_{1,74}O_6]$

Die Aufnahme von Al^{3+} wird durch Fe^{3+} nicht beeinträchtigt, wie ein Vergleich mit der Probe 53 zeigt, sondern eher noch begünstigt.

Der Einbau von Al^{3+} in Gegenwart von Na^+ und Fe^{3+}

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $AlO_{1,5}$		$\frac{[Al]_{Krist.}}{[Al]_{Schm.}}$	Mol.-% $FeO_{1,5}$ Kristall	Mol.-% $NaO_{0,5}$ Kristall	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.				
3	Di + 50 Ja . . .	12,9	3,13	0,24	—	1,69	$Ca_{0,86}Na_{0,07}Mg_{0,97}Al_{0,10}[Al_{0,03}Si_{1,97}O_6]$
57	Di + 10 Ak + + 40 Ja . . .	10,5	3,31	0,31	1,95	2,65	$Ca_{0,83}Na_{0,10}Mg_{0,91}Al_{0,03}Fe_{0,08}^{3+}[Al_{0,06}Si_{1,94}O_6]$
43	Di + 25 Ak + + 25 Ja . . .	6,69	1,20	0,18	3,96	3,68	$Ca_{0,83}Na_{0,15}Mg_{0,87}Fe_{1,15}^{3+}[Al_{0,05}Si_{1,95}O_6]$
39	Di + 35 Ak + + 15 Ja . . .	4,06	0,948	0,24	5,81	4,51	$Ca_{0,77}Na_{0,18}Mg_{0,84}Fe_{0,21}^{3+}[Al_{0,04}Fe_{0,02}^{3+}Si_{1,94}O_6]$
87	Di + 8 En + + 25 Ak + 25 Ja	6,63	1,08	0,16	3,69	2,90	$Ca_{0,72}Na_{0,12}Mg_{1,01}Al_{0,01}Fe_{0,14}^{3+}[Al_{0,03}Si_{1,97}O_6]$
90	Di + 30 He + + 25 Ak + 25 Ja	6,91	2,40	0,35	3,75	3,48	$Ca_{0,79}Na_{0,11}Mg_{0,54}Fe_{0,34}^{2+}Al_{0,04}[Fe_{0,15}^{3+}Al_{0,05}Si_{1,95}O_6]$

Aus diesen Werten geht hervor, daß ein veränderlicher Fe^{3+} -Gehalt bei Gegenwart konstanter Na^+ -Mengen keinen Einfluß auf das $[Al]_{Kr}/[Al]_{Schm.}$ -Verhältnis hat. Dieses Verhältnis wird durch die Anwesenheit von Na^+ bestimmt und ist etwa gleich groß wie bei Abwesenheit von Fe^{3+} . Das gleiche gilt für hedenbergit-haltige Wirtskristalle, enstatitreiche dagegen nehmen weniger Al^{3+} auf.

Fe-Aufnahme, Einbau von Fe^{3+} allein

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $FeO_{1,5}$		Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.	
44	Di + 13 Fe_2O_3	9,15	4,99	$Ca_{0,90}Mg_{1,00}Fe_{0,10}^{3+}[Fe_{0,10}^{3+}Si_{1,90}O_6]$
46	Di + 20 Fe_2O_3	14,5	4,91	$Ca_{0,90}Mg_{1,00}Fe_{0,10}^{3+}[Fe_{0,10}^{3+}Si_{1,90}O_6]$
80 d	Di + 53 En + 15 Fe_2O_3 . .	10,2	4,16	$Ca_{0,61}Mg_{1,31}Fe_{0,08}^{3+}[Fe_{0,08}^{3+}Si_{1,92}O_6]$

Die scheinbare Grenzkonzentration (vgl. Kapitel C II) für Diopsid- Fe_2O_3 liegt bei ~ 5 Mol.-% $FeO_{1,5}$. Bei Mg-reichen Wirtskristallen ist die Mischbarkeit geringer (vgl. Abb. 5).

Fe³⁺-Aufnahme in Gegenwart von Na⁺

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% FeO _{1,5}		$\frac{[Fe^{3+}]_{Kr}}{[Fe^{3+}]_{Schm}}$	Mol.-% NaO _{0,5} Kristall	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
34	Di + 50 Ak . . .	12,1	8,37	0,69	5,88	Ca _{0,69} Na _{0,24} Mg _{0,78} Fe _{0,29} ³⁺ [Fe _{0,05} Si _{1,95} O ₆]
86	Di + 8 En + 50 Ak	12,8	5,93	0,46	4,90	Ca _{0,58} Na _{0,20} Mg _{1,00} Fe _{0,22} ³⁺ [Fe _{0,02} Si _{1,98} O ₆]
89	Di + 30 He + 50 Ak	13,3	5,61	0,42	4,91	Ca _{0,75} Na _{0,20} Mg _{0,51} Fe _{0,30} ³⁺ [Fe _{0,01} Si _{1,99} O ₆]

Fe³⁺ wird bei Gegenwart von Na⁺ viel besser als Al³⁺ vom Diopsid-Gitter eingebaut, und zwar nicht nur in Form des „Akmit-Moleküls“, sondern es werden darüber hinaus noch nicht durch Na⁺ kompensierte Anteile aufgenommen. Nach Untersuchungen anderer Autoren (K. H. SCHÜLLER 1958, EULER u. HELLNER 1958) besteht vollständige Mischbarkeit zwischen Diopsid und Akmit.

Enstatit- und hedenbergithaltige Wirtskristalle nehmen weniger Fe³⁺ auf.

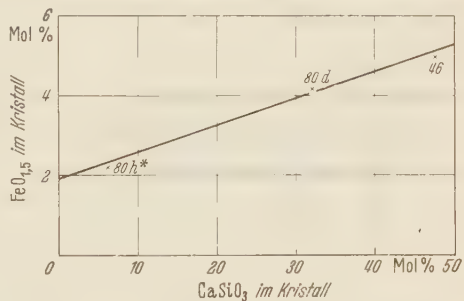


Abb. 5. Abhängigkeit des FeO_{1,5}-Gehaltes der Mischkristalle vom CaSiO₃-Gehalt in der Reihe Diopsid-Enstatit. (Probe 80 h ist rhombischer Enstatit und kann daher nur unter Vorbehalt mit den Proben 80 d und 46 verglichen werden)

Einbau von Fe³⁺ in Gegenwart von Al³⁺

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% FeO _{1,5}		Mol.-% AlO _{1,5} Schm.	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.		
60	Di + 10 Fe ₂ O ₃ + 15 Al ₂ O ₃	6,92	6,01	16,3	Ca _{0,75} Mg _{0,81} Al _{0,20} Fe _{0,24} ³⁺ [Al _{0,44} Si _{1,56} O ₆]
44	Di + 13 Fe ₂ O ₃	9,15	4,99	—	Ca _{0,90} Mg _{1,00} Fe _{0,10} ³⁺ [Fe _{0,10} Si _{1,90} O ₆]

Al³⁺ hat keinen merkbaren Einfluß auf die Aufnahme von Fe³⁺, eventuell wird sogar die Aufnahme von Fe³⁺ begünstigt.

Einbau von Fe³⁺ in Gegenwart von Al³⁺ und Na⁺

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% FeO _{1,5}		$\frac{[Fe^{3+}]_{Kr}}{[Fe^{3+}]_{Schm}}$	Mol.-% AlO _{1,5} Schmelz	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
57	Di + 10 Ak + 40 Ja .	2,28	1,95	0,85	10,5	Ca _{0,83} Na _{0,10} Mg _{0,91} Al _{0,08} Fe _{0,08} ³⁺ [Al _{0,06} Si _{1,94} O ₆]
43	Di + 25 Ak + 25 Ja .	5,83	3,96	0,67	6,69	Ca _{0,83} Na _{0,15} Mg _{0,87} Fe _{0,15} ³⁺ [Al _{0,05} Si _{1,95} O ₆]
39	Di + 35 Ak + 15 Ja .	8,36	5,81	0,70	4,06	Ca _{0,77} Na _{0,18} Mg _{0,84} Fe _{0,21} ³⁺ [Al _{0,04} Fe _{0,02} Si _{1,94} O ₆]
34	Di + 50 Ak	12,1	8,37	0,69	—	Ca _{0,69} Na _{0,24} Mg _{0,78} Fe _{0,29} ³⁺ [Fe _{0,05} Si _{1,95} O ₆]
87	Di + 8 En + 25 Ak + + 25 Ja	5,80	3,69	0,64	6,63	Ca _{0,72} Na _{0,12} Mg _{1,01} Al _{0,01} Fe _{0,14} ³⁺ [Al _{0,03} Si _{0,97} O ₆]
90	Di + 30 He + 25 Ak + + 25 Ja	6,04	3,75	0,62	6,91	Ca _{0,78} Na _{0,14} Mg _{0,54} Fe _{0,34} ²⁺ Al _{0,04} Fe _{0,15} ³⁺ [Al _{0,05} Si _{1,95} O ₆]

Der Fe³⁺-Einbau wird vom Al³⁺ nicht beeinflusst (s. Abb. 6). Das $\frac{[Fe^{3+}]_{Kr}}{[Fe^{3+}]_{Schm}}$ -Verhältnis ist bei den Proben mit viel Al³⁺ ungefähr das gleiche wie bei der ohne Al³⁺.

Die enstatit- und hedenbergithaltigen Wirtskristalle nehmen etwas weniger Fe³⁺ auf.



Die Na^+ -Aufnahme. Na^+ kann nicht allein in wesentlichen Mengen in das Pyroxengitter eingebaut werden (vgl. Kapitel C II). Einen Überblick über die Na^+ -Aufnahme in Gegenwart von Al und Fe^{3+} gibt Abb. 7.

Abb. 6. Zusammenhang zwischen der Fe^{3+} -Konzentration im Kristall und in der Schmelze. Die Proben enthalten verschiedene Mengen $\text{AlO}_{1,5}$. (Nähere Erläuterungen im Text)

Einbau von Na^+ in Gegenwart von Al^{3+}

Nr.	Schmelzmischung Gew.-%	Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$		[Na] Kr. [Na] Schm.	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$ Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
4	Di + 10 Ja	2.66	1.10	0.41	2.66	$\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{1,03}\text{Al}_{0,05}[\text{Al}_{0,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$
5	Di + 30 Ja	7.89	1.38	0.18	7.89	$\text{Ca}_{0,85}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{1,00}\text{Al}_{0,09}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
3	Di + 50 Ja	12.9	1.69	0.13	12.9	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{0,97}\text{Al}_{0,10}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
64	Di + 15 Al_2O_3 + 1 Ja	0.265	0.286	1.1	16.0	$\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,01}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{0,27}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$
62	Di + 15 Al_2O_3 + 5 Ja	1.32	0.552	0.432	17.0	$\text{Ca}_{0,79}\text{Na}_{0,02}\text{Mg}_{0,91}\text{Al}_{0,28}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$
74	Di + 15 Al_2O_3 + 20 Ja	5.23	0.761	0.15	20.8	$\text{Ca}_{0,82}\text{Na}_{0,03}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{0,27}[\text{Al}_{0,24}\text{Si}_{1,76}\text{O}_6]$
91	Di + 10 Al_2O_3 + 30 Ja	7.82	1.05	0.13	18.1	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{0,87}\text{Al}_{0,23}[\text{Al}_{0,19}\text{Si}_{1,81}\text{O}_6]$
85	Di + 11 En + 30 Ja .	7.80	1.20	0.15	7.80	$\text{Ca}_{0,74}\text{Na}_{0,05}\text{Mg}_{1,15}\text{Al}_{0,06}[\text{Al}_{0,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$
88	Di + 42 He + 30 Ja .	8.25	2.01	0.24	8.25	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,08}\text{Mg}_{0,80}\text{Fe}_{0,18}\text{Al}_{0,08}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_6]$

Der Na^+ -Einbau in das Pyroxengitter ist bei Gegenwart von Al^{3+} gering. Na^+ und Al^{3+} behindern sich beim Eintritt in das Gitter. Enstatithaltige Pyroxene (Nr. 85) nehmen etwas weniger Na^+ auf, hedenbergithaltige (Nr. 88) etwas mehr als Diopsid.

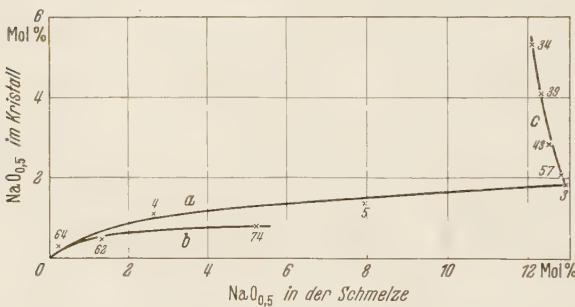


Abb. 7. Die Abhängigkeit des Na^+ -Gehaltes im Kristall von dem in der Schmelze. Die Werte für die Schmelze sind aus der Zusammensetzung der Schmelzmischung errechnet (vgl. Kapitel C II). Kurve a: System Diopsid-Jadeit. Kurve b: (Diopsid - 15 % Al_2O_3)-Jadeit. Kurve c: Diopsid—Akmit—Jadeit

Da für das System Diopsid-Jadeit die Liquiduskurve bekannt ist (YODER 1950), so können in diesem Falle exaktere Angaben gemacht werden. Aus den schon in Kapitel C II diskutierten Abb. 1 u. 2 geht hervor, daß die Na^+ -(Jadeit)-Aufnahme des Diopsids gering ist und etwas vom Na-Gehalt der Schmelze abhängt. Die wahre Grenzkonzentration liegt bei $\sim 10\%$ Jadeit

Aus orientierenden Versuchen ergab sich, daß im System (Diopsid + 15 Al_2O_3)-Jadeit (Abb. 2) die Liquiduskurve mehr parallel zur Kurve AB, der Liquiduskurve im System Diopsid-Jadeit, verläuft. Nimmt man im ungünstigsten Falle die

Kurve AC an, so liegen die mit ihrer Hilfe berechneten k_{Na} -Werte immer noch unter den Werten des Systems Diosid-Jadeit, d. h. *die Na^+ -Aufnahme in den Diopsidkristall ist um so geringer, je größer die Al^{3+} -*

Konzentration ist (s. Abb. 7, Kurve a u. b).

Einbau von Na^+ in Gegenwart von Fe^{3+}

Im Rahmen einer vollständigen Mischbarkeit
Diopsid-Akmit ist die Na^+ -Aufnahme unbegrenzt.

Nr.	k_{Na}	Nr.	k_{Na}
62	0,05	3	0,11
64	0,08	4	0,11
74	0,09	5	0,12

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$		Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.	
34	Di + 50 Ak	12,1	5,88	$\text{Ca}_{0,69}\text{Na}_{0,24}\text{Mg}_{0,78}\text{Fe}_{0,29}^{3+}[\text{Fe}_{0,05}^{3+}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$
86	Di + 8 En + 50 Ak .	12,8	4,90	$\text{Ca}_{0,58}\text{Na}_{0,20}\text{Mg}_{1,00}\text{Fe}_{0,22}^{3+}[\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Si}_{1,98}\text{O}_6]$
89	Di + 30 He + 50 Ak.	13,3	4,91	$\text{Ca}_{0,75}\text{Na}_{0,20}\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,30}^{3+}[\text{Fe}_{0,21}^{3+}\text{Fe}_{0,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$

Enstatit- und hedenbergithaltige Wirtskristalle nehmen weniger Na^+ aus der Schmelze auf.

Einbau von Na^+ in Gegenwart von Fe^{3+} und Al^{3+}

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$		Kr. [Na]/Schm.	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$ Schmelze	Mol.-% $\text{FeO}_{1,5}$ Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.				
3	Di + 50 Ja	12,9	1,69	0,13	12,9	—	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{0,97}\text{Al}_{0,10}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
57	Di + 10 Ak + 40 Ja	12,8	2,65	0,20	10,5	2,28	$\text{Ca}_{0,83}\text{Na}_{0,10}\text{Mg}_{0,91}\text{Al}_{0,08}\text{Fe}_{0,08}^{3+}[\text{Al}_{0,06}\text{Si}_{1,94}\text{O}_6]$
43	Di + 25 Ak + 25 Ja	12,5	3,68	0,29	6,69	5,83	$\text{Ca}_{0,83}\text{Na}_{0,15}\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,15}^{3+}[\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$
39	Di + 35 Ak + 15 Ja	12,4	4,51	0,36	4,06	8,36	$\text{Ca}_{0,77}\text{Na}_{0,18}\text{Mg}_{0,81}\text{Fe}_{0,21}^{3+}[\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Si}_{1,94}\text{O}_6]$
87	Di + 8 En + 25 Ak + 25 Ja	12,4	2,90	0,23	6,63	5,80	$\text{Ca}_{0,72}\text{Na}_{0,12}\text{Mg}_{1,01}\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,14}^{3+}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
90	Di + 30 He + 25 Ak + 25 Ja	13,0	3,48	0,27	6,91	6,04	$\text{Ca}_{0,75}\text{Na}_{0,14}\text{Mg}_{0,51}\text{Fe}_{0,34}^{2+}\text{Al}_{0,94}\text{Fe}_{0,15}^{3+}[\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$

Bei Gegenwart von nur Al^{3+} ist die Aufnahme von Na^+ beschränkt ($\sim 2,5$ Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$ entsprechend ~ 10 Mol.-% Jadeit). Beim Ersatz des Al^{3+} durch Fe^{3+} steigt der Na^+ -Gehalt der Kristalle steil an (vgl. Abb. 7, Kurve c).

Enstatit- und hedenbergithaltige Wirtskristalle nehmen bei Gegenwart von Fe^{3+} und Al^{3+} etwa gleich viel Na auf wie Diopsid.

Zusammenfassend kann man erkennen: Die scheinbare Grenzkonzentration im System Diopsid- Al_2O_3 liegt bei ~ 13 Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$, im System Diopsid- Fe_2O_3 bei ~ 5 Mol.-% $\text{FeO}_{1,5}$. Fügt man Na^+ hinzu, so daß man zu den Systemen Diopsid-Jadeit bzw. Diopsid-Akmit kommt, so wird die Aufnahmefähigkeit des Diopsids für Fe_2O_3 größer entsprechend einer vollständigen Mischbarkeit Diopsid-Akmit. Im System Diopsid-Jadeit dagegen ist die Mischbarkeit gering (Maximal 10% Jadeit). Al^{3+} wird nur bei einem kleinen Na/Al-Verhältnis in größeren Mengen in das Gitter eingebaut.

Die gleichen Verhältnisse scheinen für hedenbergithaltige Wirtskristalle zu gelten. Mg-reiche Wirtskristalle Diopsid-Enstatit dagegen zeigen für alle hier betrachteten Ionen eine kleinere Aufnahmefähigkeit, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von BROWN (1957), die dieser an Pyroxenen der Skaergaardintrusion erhielt.

2. Röntgenographische Untersuchungen. Da die Analysen ergeben haben, daß Na^+ , Al^{3+} und Fe^{3+} in das Diopsidgitter eingetreten sind und im besonderen Al^{3+} und Fe^{3+} sich in

Si^{4+} -Positionen befinden, wurden röntgenographische Untersuchungen vorgenommen. Es sollte versucht werden, die Einwirkung dieser Substituenden auf das Diopsidgitter an Hand der Zelldimensionen zu verfolgen.

Schon KUNO (1955) hat die Gitterkonstanten für einige Augite angegeben. Der Autor stellte eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Gitterdimensionen vom Ca:Mg:Fe^{2+} -Verhältnis und vom Al^{3+} -Gehalt fest. Durch Al^{3+} im Augitgitter wird c_0 größer und b_0 kleiner. a_0 und β scheinen von Al-Gehalten $< 4,92$ Gew.-% nicht beeinflußt zu werden.

ZWAAN (1954) untersuchte die relativen Abstände bestimmter Linien von Pyroxen-Pulveraufnahmen in Abhängigkeit vom Ca:Mg:Fe^{2+} -Verhältnis. Er gibt ferner die Θ -, d -Werte und die Indizierung einiger Pulveraufnahmen von Klinopyroxenen an. Während die von KUNO (1955) angegebenen Gitterkonstanten weitgehend mit den von LINDEMANN (1960) angegebenen Werten übereinstimmen, weicht die Indizierung von ZWAAN erheblich davon ab. Da die Werte von LINDEMANN auf Grund von Drehkristall- und Weissenberg-Böhm-Aufnahmen berechnet wurden, während ZWAAN sich offensichtlich nur auf Pulveraufnahmen stützt, wurde die Indizierung von Lindemann als Grundlage übernommen. Indizierte Pulveraufnahmen von Diopsid gibt ferner noch YODER (1950) an. In der Arbeit über Mischkristalle Diopsid- Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 (SEGNET 1953) finden sich keine röntgenographischen Daten, sondern es wird lediglich ein Abnehmen der Zelldimensionen bei Al^{3+} -haltigen Diopsiden erwähnt. Die Fe^{3+} -haltigen sollen keine Abweichung vom Diopsid-Diagramm zeigen. NORTON und CLAVAN (1959) stellten überzählige Linien bei einigen Klinopyroxenen fest und schlossen darauf auf „strukturelle“ Änderungen (Bildung von Doppelketten).

Von sämtlichen in der Tabelle 8 aufgeführten Proben wurden Pulveraufnahmen hergestellt. Nach der Klassifizierung von ZWAAN gehören alle (bis auf Nr. 80h) zur Diopsid-Gruppe. Die einzelnen Linien sind jedoch mehr oder weniger nach Lage und Intensität gegenüber dem reinen Diopsid verschoben.

Tabelle 2 (Erläuterung s. Text)

	d Θ (750) bis (660)	Θ FeK α (750)
Diopsid (Zillertal), LINDEMANN (1960).	0,7	64,7
Diopsid (Zillertal), ZWAAN (1954) . . .	1,02	65,24
Synthetischer Diopsid Nr. 1	1,07	65,30

Aus den Pulverdiagrammen der Probe 1 (synthetischer Diopsid), 34, 39, 46, 53, 60 wurden die Gitterkonstanten berechnet. Ein Vergleich der Θ -Werte (Ta-

belle 2) zeigt, daß die Werte der als (750) indizierten Linie, insbesondere aber die Abstände zwischen den Linien (660) und (750), schon beim reinen Diopsid nicht mit den Werten von LINDEMANN sowie WARREN und BRAGG (1928) übereinstimmen, die diese aus Drehkristallaufnahmen erhielten. Dabei sollte aber wegen der ähnlichen Indizes der Abstand zwischen (660) und (750) bei den Änderungen der Gitterkonstanten, wie sie im Bereich der Augite auftreten, praktisch konstant bleiben. Diese Konstanz wurde auch bei allen unseren Diopsidaufnahmen und auch von ZWAAN an mehreren Diagrammen von natürlichem Diopsid bzw. Augit beobachtet. Die Abweichung kann also nicht auf dem Unterschied zwischen synthetischem und natürlichem Material beruhen.

Berücksichtigt man die Linie (750) nicht, so erhält man Gitterkonstanten, die mit den Werten von LINDEMANN und KUNO übereinstimmen (vgl. Tabelle 3). Eventuell stellt die in den Pulverdiagrammen als (750) indizierte Linie eine Überlagerung mehrerer hkl-Linien dar.

Die in der Tabelle 3 aufgeführten Gitterkonstanten wurden aus den Linien (660), (281) sowie (004), (002), (060), (080), (600), (800), (510), (730), (260), (150), (330), (220), (310), (062), (024), (021), (153), (513), (622) berechnet.

Tabelle 3. Die Gitterkonstanten einiger Pyroxene

	a_0	b_0	c_0	β
Diopsid (St. Lawrence Co.), KUNO (1955)	9,750	8,930	5,249	74° 10'
Diopsid (Zillertal), LINDEMANN (1960)	9,739	8,921	5,247	74° 10'
Salit (Wadaki) 4,49% Al_2O_3 KUNO (1955)	9,742	8,901	5,268	73° 55'
Nr. 1 (synthetischer Diopsid)	9,730	8,900	5,247	74° 10'
Nr. 46 (5% Fe^{3+})		wie Probe 1		
Nr. 60 (6% Fe^{3+} + 15% Al^{3+})	9,72	8,85	5,21	73° 40'
Nr. 53 (13% Al^{3+})		wie Probe 60		
Nr. 34 (8,3% Fe^{3+} + 5,9% Na^+)	9,72	8,87	5,25	73° 58'
Nr. 39 (6,0% Fe^{3+} + 4,7% Na^+)	9,72	8,88	5,25	74° 0'
Akmit (Grönland), LINDEMANN (1960) .	9,651	8,788	5,259	73° 1'
Jadeit (Tibet), LINDEMANN (1960) . . .	9,474	8,577	5,238	72° 29'

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß der Einbau von 5 Mol-% $\text{FeO}_{1,5}$ (Probe 46), und zwar je 2,5 Mol-% in Y- und Z-Position, in das Diopsidgitter keine Veränderung der Gitterkonstanten bewirkt. Werden jedoch 13 Mol-% $\text{AlO}_{1,5}$ aufgenommen (Probe 53), so wird die Elementarzelle kleiner. Auch hier bewirkt ein Zusatz von 6 Mol-% $\text{FeO}_{1,5}$ keine Veränderung (Probe 60), obwohl anzunehmen ist, daß das Fe^{3+} in dieser Probe nur in Y-Position sich befindet. Probe 34, die 8,4 Mol-% $\text{FeO}_{1,5}$ (auch vorwiegend in Y-Position) zusammen mit 5,9 Mol-% $\text{NaO}_{0,5}$ in X-Position enthält, zeigt dagegen eine deutliche Variation der Gitterkonstanten, und zwar etwa so, daß die Gitterdimensionen vom Diopsid zum Akmit hin sich linear verändern. Auch die Debye-Aufnahme der Probe 39 mit 6 Mol-% $\text{FeO}_{1,5}$ und 4,66 Mol-% $\text{NaO}_{0,5}$ (und 1 Mol-% Al_2O_3) zeigt noch eine deutliche Abweichung von der Aufnahme Nr. 1.

Es muß also bis zur eingehenden strukturellen Untersuchung die Frage offenbleiben, warum das kleine Al^{3+} -Ion eine stärkere Auswirkung auf das Diopsidgitter zeigt als das große Fe^{3+} .

In Übereinstimmung mit KUNO (1955) und BROWN (1960) wurde bei Al^{3+} -haltigen Proben (53 und 60) eine starke Verkürzung von b_0 beobachtet, während a_0 und β praktisch konstant bleiben. In unseren stark Al^{3+} -haltigen Proben wird c_0 jedoch ebenfalls kleiner, während KUNO in seinen Proben (maximal ~ 5 Gew.-% $\text{AlO}_{1,5}$) eine Vergrößerung von c_0 feststellte. Möglicherweise liegt hier ein ähnlicher Effekt vor wie bei den von KUNO sowie LINDEMANN untersuchten rhombischen Pyroxenen, bei denen höhere Al^{3+} -Gehalte eine Knickung der Tetraederketten hervorrufen. Es sollte dann aber a_0 oder b_0 größer werden, was nicht der Fall ist. Eventuell überlagern sich hier die Effekte in ihren Auswirkungen auf die a_0 - oder b_0 -Werte.

Die Theorie, daß Al^{3+} in Z-Position „substrukturelle“ Veränderungen hervorruft (NORTON und CLAVAN 1959), kann durch unsere Versuche nicht unterstützt werden. In den Proben 53, 62, 64, 74 und auch 60, in denen sich bis 10 Mol-% $\text{AlO}_{1,5}$ in Z-Position befinden, zeigen sich keine der überzähligen Linien in den Debye-Aufnahmen, aus deren Auftreten NORTON und CLAVAN auf „substrukturelle“ Änderungen (Bildung von Doppelketten) schlossen.

Aus diesen wenigen Untersuchungen können noch keine quantitativen Zusammenhänge zwischen der Menge des zugemischten Elementes, seiner Position im Diopsidgitter und den Gitterkonstanten abgeleitet werden. Die Ergebnisse in bezug auf die Wirkung von Al^{3+} im Pyroxengitter auf die Gitterkonstanten

bestätigen jedoch weitgehend die Vermutungen von BROWN (1960). Einen Überblick gibt Tabelle 4.

3. Optische Untersuchungen. Die Untersuchungsmethoden sind in Kapitel B beschrieben worden. Die optischen Meßergebnisse sind in Tabelle 9 Anhang und Abb. 8 und 9 zusammengestellt. Aus ihnen ergibt sich:

Die Doppelbrechung des Diopsids ist vom Al^{3+} -Gehalt, der sich zu gleichen Teilen in Y- und Z-Position befindetet, unabhängig. Die geringere Doppelbrechung

Tabelle 4. Der Einbau von Na, Fe^{3+} und Al in das Diopsidgitter und die Veränderung der Gitterkonstanten

Mol.-% Oxyde	Element	Position	a°	b°	c°	β_0
13	Al	Y + Z	-0,01	-0,05	-0,04	-30'
5	Fe^{3+}	Y + Z	0	0	0	0
8	Fe^{3+}	X + Y	0,01	0,03	0	-12'
6	Na					

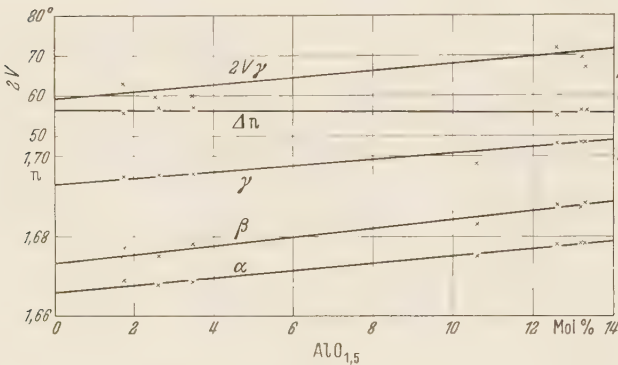


Abb. 8. Die optischen Daten im System Diopsid- Al_2O_3 . Die Proben enthalten teilweise noch etwas Na^+

Akmit in den Diopsid ein (Nr. 34, aber auch 39, 43 und 57), so wird die Doppelbrechung wieder erhöht, erreicht aber nicht den Wert von Nr. 46.

Die Doppelbrechung ist also vom Al^{3+} -Gehalt fast völlig unabhängig. Fe^{3+} hat, je nachdem es sich nur in Y- oder in Y- und Z-Position zusammen mit Al^{3+} oder Na^+ befindet, unterschiedliche Auswirkung auf die Doppelbrechung.

Diese Daten stehen zum Teil im Widerspruch zu den Ergebnissen von SEGNI (1953) und NORTON und CLAVAN (1959), deren Werte jedoch auch untereinander nicht übereinstimmen. SEGNI gibt allerdings nur die Zusammensetzung der Schmelzen an, in der Annahme, daß die daraus entstandenen Kristalle alle gleiche Zusammensetzung hätten. Dieses ist nach unseren Analysen aber nicht der Fall. Außerdem gibt SEGNI nicht an, für welche Wellenlänge die optischen Daten bestimmt wurden, was bei der sehr starken Dispersion unbedingt notwendig ist. Die von NORTON und CLAVAN angegebene Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Al^{3+} -Gehalt konnte nicht bestätigt werden. Extrapoliert man ihre Werte, so würden für unsere Proben abnorme Werte der Doppelbrechung resultieren. Die Fehler scheinen durch den nicht beachteten beträchtlichen Fe^{3+} -Gehalt der von NORTON und CLAVAN untersuchten Proben herzurühren, der sich in etwa gleicher Weise ändert wie der Al^{3+} -Gehalt.

Die Mg-reichen Proben 80d und 85—87 zeigen eine geringere Doppelbrechung entsprechend den bekannten Diagrammen der optischen Konstanten im System

der Proben 3, 4, 5, 62, 64, 74, 91 und 53 gegenüber dem reinen Diopsid rührt daher, daß in diesen Proben nicht reiner Diopsid als Wirtskristall vorliegt, sondern ein Mg-reicheres Glied. Der Na-Einfluß kann in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden. Fe^{3+} in Y- und Z-Position dagegen erhöht die Doppelbrechung (Nr. 44, 46). Treten Fe^{3+} und Al^{3+} gemeinsam in das Gitter ein, so sinkt die Doppelbrechung wieder (Nr. 60), obwohl der Fe^{3+} -Gehalt in Nr. 60 größer ist als in Nr. 46. Tritt Fe^{3+} zusammen mit Na^+ als

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (WINCHELL 1931). Die Fe^{2+} -haltige Probe 88 entspricht dem Diopsid.

Die Lichtbrechung steigt mit dem Al^{3+} -Gehalt geringfügig an (Abb. 8). Man beachte den Unterschied zum System Omphacit-Jadeit (TRÖGER 1952); dort nehmen mit steigenden Al^{3+} -Konzentrationen die n -Werte ab.

Fe^{3+} erhöht dagegen n in viel stärkerem Maße (Abb. 9). und zwar sowohl in den Proben, in denen Fe^{3+} allein vorliegt (Nr. 46) als auch neben Na^+ und Al^{3+} (34, 43, 57, 60). Die Brechzahlen der Proben 34, 39, 43, 57, die eine Mischkristallreihe Akmit-Diopsid darstellen, wenn man ihren Al^{3+} -Gehalt vernachlässigt, liegen bei etwas niedrigeren Werten als nach dem

Tabelle 5. Die Abhängigkeit von Doppelbrechung, Brechzahl und Dispersion von dem Diopsid zugemischten Ionen. Alle Werte zunehmend

Element	Einfluß auf		Dispersion
	Doppelbrechung	Brechzahl	
Al	gering	gering	sehr schwach
Fe^{3+}	stark	sehr stark	stark
Fe^{3+}	mittel	mittel	stark
Na			
Al	schwach	sehr stark	stark
Fe^{3+}			
Fe^{3+}	n. b.	sehr stark	stark
Fe^{2+}			
Fe^{2+}	gering	schwach bis mittel	sehr schwach

Diagramm Augit-Akmit nach TRÖGER (1952) zu erwarten wäre. Die entsprechenden Proben ohne Na^+ -Gehalt (Nr. 46 und 60) liegen in der Brechzahl höher.

Diese Zusammenhänge müßten noch durch weitere Proben unterbaut werden. Die Proben 80d, 85, 86 und 87 folgen der Mischreihe Diopsid-Klinoenstatit und haben kleinere Brechzahlen als die entsprechenden diopsidischen Proben, die Fe^{2+} -haltigen (Nr. 88, 89, 90) dagegen weisen höhere auf.

Dispersion. Die Fe^{3+} -haltigen Proben zeigen eine sehr starke geneigte Dispersion. Fe^{2+} , Al^{3+} und Na^+ im Pyroxengitter bewirken dagegen keine nennenswerte Dispersion. Die Dispersion in natürlichen Augiten ist also hauptsächlich auf Fe^{3+} und Ti^{4+} zurückzuführen.

Einen Überblick über die optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, ausgehend von den Werten des Diopsids, zeigt die Tabelle 5.

Farbe und Pleochroismus. Die eisenhaltigen Proben zeigen charakteristische Farben ja nach Oxydationsgrad und Position des Eisens im Gitter. Ferner rufen Wechselwirkungen des Eisens mit anderen Ionen Farbänderungen hervor. Die Proben mit nur 3-wertigem Eisen in Y- und Z-Position (Nr. 44, 46 und 80) erscheinen in Dünnschliffdicke sattbraun mit einem ganz schwachen Pleochroismus nach grüngelb. Dieser Pleochroismus ist wahrscheinlich auf geringe Mengen

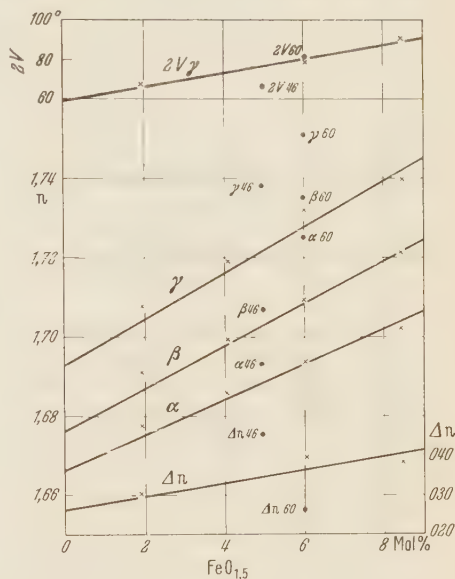


Abb. 9. Die optischen Daten im System Diopsid-Akmit. Die einzelnen Proben enthalten jedoch noch $\text{AlO}_{1,5}$ und überschüssiges $\text{FeO}_{1,5}$. Die Daten der Na^+ -freien Proben 46 und 60 sind als Punkt eingetragen

Fe^{2+} zurückzuführen (vgl. K. H. SCHÜLLER 1958), die durch Reduktion von Fe^{3+} entstanden sind. Proben, die Fe^{3+} in Y-Position zusammen mit Na^+ (Nr. 34, 39, 43, 57) enthalten, sind makroskopisch je nach Eisengehalt verschieden stark braun gefärbt und zeigen einen schwachen Pleochroismus braun bis gelbgrün etwa wie die Proben 44, 46 und 80. Dabei wird die Farbe der Kristalle mit abnehmendem Eisen- und steigendem Aluminiumgehalt zunehmend grüngelb und weniger braun.

In der Probe 60 liegt wahrscheinlich Fe^{3+} in Y- und Al^{3+} in Y- und Z-Position vor (Kapitel D). Der Pleochroismus ist nur sehr schwach, die Farbe im Dünnschliff schwach gelbgrün, obwohl diese Kristalle mehr Fe^{3+} enthalten als die stark braunen Proben 44 und 46. Makroskopisch zeigt die Probe auch eine grünlige Farbe. Durch die Wechselwirkung zwischen Fe^{3+} und Al^{3+} tritt also eine völlige Farbverschiebung ein. Die Proben 89 und 90, die Fe^{2+} neben Fe^{3+} enthalten, sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von K. H. SCHÜLLER (1958) stark pleochroitisch braun-grün.

Die Probe mit nur zwertigem Eisen (Nr. 88) ist im Dünnschliff farblos bis ganz schwach grün ohne erkennbaren Pleochroismus, makroskopisch jedoch grün gefärbt. In der Tabelle 6 sind die Farbverhältnisse übersichtlich dargestellt.

Tabelle 6. Die Farbe diopsidischer Pyroxene in Abhängigkeit von zugemischten Ionen

Nr.	Ion	Position	Makro- skopische Farbe	Stärke des Pleochroismus	Farbe im Dünnschliff	Absorption in Dünnschliff- dicke
44, 46, 80	Fe^{3+}	Y + Z	braun	schwach	gelbbraun — grünlich gelb-braun	stark
34	Fe^{3+} Na^+	Y X	} braun	schwach	gelbbraun — grünlich gelb-braun	stark
60	Fe^{3+} Al^{3+}	Y Y + Z				
88	Fe^{2+}	Y	grün	—	farblos	—
89, 90	Fe^{2+}	Y	} braun	stark	braun-grün	mittel
	Fe^{3+} Na^+	Y X				

D. Der Einbau von Fe^{3+} in Si^{4+} -Positionen

I. Literaturübersicht

Obwohl schon FAUST (1936) und später auch ROSENQUIST (1951) den Ersatz von Si^{4+} in Feldspäten durch Fe^{3+} nachgewiesen hatten, wurde jedoch diese Möglichkeit für Pyroxene von verschiedenen Autoren wie BARTH (1931a), DIXON und KENNEDY (1933), MUIR (1951) sowie auch HESS (1949) nicht in Betracht gezogen. Durch synthetische Untersuchungen zeigte SEGNI (1953), daß Diopsid beträchtliche Mengen, und zwar 8 Gew.-% Fe_2O_3 in sein Kristallgitter aufzunehmen vermag. Dabei muß die Hälfte der aufgenommenen Fe^{3+} -Ionen wegen des Ladungsgleichgewichtes in Si^{4+} -Positionen eingetreten sein. Ohne Kenntnis der Arbeit von SEGNI hat KUNO (1955) von natürlichen Pyroxenen mit Fe^{3+} in Si^{4+} -Positionen berichtet. KUNO nimmt jedoch dabei an, daß bei hoher Temperatur Fe^{3+} -O, Al^{3+} -O, Ti^{4+} -O und Si^{4+} -O Tetraeder in der Schmelze vorliegen. Bei Abkühlung sollen sich $(\text{Fe}^{3+} - \text{Si}^{4+})$ O^{2-} -Ketten bilden, in denen jedoch bei weiterer Abkühlung die Fe^{3+} -Ionen gegen Al^{3+} , Ti^{4+} ausgetauscht werden. Wird

abgeschreckt, so sollen die Fe^{3+} -Ionen dem Gleichgewicht entkommen und in den SiO_3^{2-} -Ketten verbleiben.

Gegen solche $(\text{Fe}^{3+}-\text{Si}^{4+})$ O_3 -Ketten sprechen allerdings strukturelle Gründe. LINDEMANN (1960) hat einige Pyroxenstrukturen sehr genau untersucht. Danach treten die SiO_4 -Tetraeder nur zu Ketten der cis-trans-Form zusammen. Unter dieser Voraussetzung und unter Beachtung der Tetraederabstände müßten die wesentlich größeren Fe^{3+} -Atome ($r \text{ Fe}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$, $r \text{ Si}^{4+} = 0,42 \text{ \AA}$) entweder zu einer anderen Anordnung der Ketten (etwa cis-cis-Form wie bei Germanaten) führen oder zumindest die Zelldimensionen sich stark verändern.

Da SEGNET in seiner Arbeit keine röntgenographische Daten angibt, wurde versucht, einige der hier noch offenen Fragen zu klären.

II. Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus der Tabelle 8 (Probe 44 und 46) ist zu entnehmen, daß die scheinbare Maximalkonzentration (vgl. Kapitel C II) für $\text{FeO}_{1,5}$ in Diopsid bei $\sim 5,0$ Mol-% liegt, d. h., daß 2,5 Mol-% Fe^{3+} sich in Si^{4+} -Position befinden und also jedes 20. Si-Atom durch Fe^{3+} ersetzt ist (über die Berechnungsmethode vgl. Kapitel B).

Die Kristalle der Proben 44 und 46 sind klar, störungsfrei, gelbbraun gefärbt und zeigen nur geringen Pleochroismus. Sie enthalten daher auch — vgl. K. H. SCHÜLLER (1958) — kein oder wenig Fe^{2+} , das etwa durch Zersetzung durch Fe_2O_3 entstanden sein könnte. Sie zeigen ferner eine sehr starke Auslöschungsdispersion (vgl. Kapitel C III 3), und zwar in einer Stärke, wie sie unter den Pyroxenen wohl nur bei Titanaugiten und Akmit bisher beobachtet wurden.

Die Schmelzproben wurden langsam ($40^\circ \text{C}/24 \text{ Std}$) abgekühlt, und zwar bis zur vollständigen Kristallisation, d. h. es liegen nur kristalline Pyroxenphase und Fe_2O_3 vor. Der Schmelzpunkt wurde an isolierten reinen Kristallkörnern zu $1290\text{--}1300^\circ \text{C}$ bestimmt. Bei der genannten Abkühlungsgeschwindigkeit tritt also noch kein Ersatz der Fe^{3+} -Ionen im Tetraeder durch Si^{4+} nach der Theorie von KUNO ein.

Das Debye-Diagramm (vgl. Kapitel C III 2) ist sowohl nach Lage wie Intensität der Linien mit dem des Diopsids identisch. Es kann damit die Aussage von SEGNET (1953) bestätigt werden, daß die eisenreichen Diopside keine Änderung der Zelldimensionen zeigen.

Das Bestreben des Al^{3+} , vorwiegend in Z- und des Fe^{3+} , vorwiegend in Y-Position zu gehen, wird an der Probe 60 sichtbar. Die Grenze der Mischbarkeit liegt — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SEGNET (1953) — im System Diopsid- Al_2O_3 bei etwa 13 Mol-% und im System Diopsid- Fe_2O_3 bei etwa 5 Mol-%. Schmilzt man *beide* Oxyde mit Diopsid zusammen (Probe 60), so werden obige Grenzkonzentrationen nicht erniedrigt, sondern noch erhöht. Es ist anzunehmen, daß in der Probe 60 das Fe^{3+} nur in Y-Position eintritt und die gleiche Menge Al^{3+} sich in Z-Position befindet. Der Überschuß an Al^{3+} verteilt sich dann wieder auf beide Positionen. Der endgültige Beweis für diese Verteilung von Al^{3+} und Fe^{3+} im Gitter kann allerdings nur durch röntgenographische Untersuchungen erbracht werden.

Unter dieser Voraussetzung beträgt also die scheinbare Grenzkonzentration des Al^{3+} $\sim 6,5$ Mol-%, die des Fe^{3+} in Z-Position $\sim 2,5$ Mol-%, während dem Einbau von Fe^{3+} in Y-Position keine und Al^{3+} in Z-Position eine größere, noch unbekannte Grenze gesetzt ist.

E. Das Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten sowie die synthetische Darstellung von rhombischem Enstatit

I. Literaturübersicht

Aus Untersuchungen an natürlichen Gesteinen haben mehrere Autoren, wie ASKLUND (1925), HESS (1941), EDWARDS (1942) und POLDERVAART und HESS (1951), eine Mischungslücke zwischen Augiten und Pigeoniten gefolgert. Andere Autoren fanden jedoch sog. subcalcische Pyroxene, die ihrer Zusammensetzung nach in der Mischungslücke liegen und folgerten eine vollständige Mischbarkeit (BARTH 1931b, MACDONALD 1944, BENSON 1944, KUNO 1950 und 1955). Synthetische Untersuchungen von BOWEN (1914), BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK (1933) ergaben bei hohen Temperaturen eine vollständige Mischkristallreihe mit

Ausnahme in der Nähe von Ferrosilit. BARTH (1951) und ATLAS (1952) folgerten eine Mischungslücke im Bereich unter der Soliduskurve mit der Maximaltemperatur 1380° für Diopsid-Enstatit und 950° für Hedenbergit-Ferrosilit.

Nach KUNO (1955) liegt normalerweise die Kristallisationstemperatur basaltischer Laven zwischen 1200 und 1000° C (Kurve AB in Abb. 10). Die Temperatur der Laven liegt also vorwiegend unter derjenigen des Maximums der Mischungslücke, und es kommt zur Ausbildung zweier Klinopyroxenphasen.

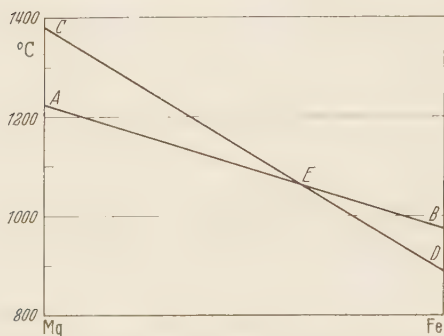


Abb. 10. Nach KUNO (1955). (Nähere Erläuterungen im Text)

Durch den Einbau von Fe^{3+} in Si^{4+} -Positionen soll jedoch nach KUNO das Temperaturmaximum der Mischungslücke — also CD in Abb. 10 — gesenkt und so die Ausbildung einer durchgehenden Reihe von Mischkristallen ermöglicht werden. LINDEMANN (1960) bestimmte für Diopsid und Augite die Raumgruppe C_{2h}^6 , für Klinoenstatit und Pigeonite die Raumgruppe C_{2h}^5 . Damit ist der strukturelle Grund für die vermutete Mischungslücke gegeben.

II. Versuchsergebnisse

Zur Untersuchung der Frage, ob die subcalcischen Pyroxene bei Gegenwart von Fe^{3+} entstehen, wurden die Proben 80 und 92 angesetzt. Aus beiden Proben kristallisierten — neben Forsterit bzw. Olivin — 2 Phasen aus, die wegen ihres verschiedenen Fe^{3+} -Gehaltes leicht zu unterscheiden waren. Die Fe^{3+} -reiche, bei Probe 80 braungefärbte Phase 80d erwies sich als monokliner Ca^{2+} -reicher Enstatit-Diopsid, die zweite Phase als Ca- und Fe^{3+} -armer rhombischer Enstatit. In der Probe 92 gelang es nicht, beide Fraktionen völlig rein zu erhalten. Die Ca-Analysen weisen aber trotzdem deutliche Unterschiede auf.

Die Ausscheidungstemperaturen dieser Proben liegen unterhalb 1300° C. Dieser Befund steht im Gegensatz zur Theorie von KUNO, wonach der Fe^{3+} -Zusatz eine Senkung der Maximaltemperatur der Mischungslücke, in der Abb. 10 also der Kurve CD bewirken soll. Wenn das so wäre, müßten in unseren Proben erst recht Mischkristalle auftreten, da die von BOWEN (1914) bestimmte Solidus-

kurve noch weiter über dem Maximum der Mischungslücke liegen würde. Es zeigt sich aber, daß im Gegenteil der Kristallisationspunkt der Schmelzen, also AB, durch den Fe^{3+} -Zusatz stark herabgesetzt wird, die Soliduskurve also die Mischungslücke schneidet. Dadurch wird die Ausbildung der beiden Phasen erst recht ermöglicht. Auch im Bereich der Fe^{2+} -haltigen Schmelzen scheiden sich 2 Phasen aus, wie die Schmelze 92 zeigt. Die Theorie von KUNO wurde auch von BROWN (1957) aus anderen Gründen abgelehnt.

In der Probe 80 finden sich folgende Phasen: Forsterit, rhombischer Enstatit (80h), monokliner Enstatit-Diopsid (80d) und ein undurchsichtiges Eisenoxyd. Der rhombische *Enstatit* kommt vorwiegend in großen, gut kristallisierten farblosen Kristallen vor. Er hat sich also direkt aus der Schmelze abgeschieden und ist kein Umwandlungsprodukt aus Klinoenstatit. In den Zwickeln und Zwischenräumen tritt der gelbbraun gefärbte monokline Diopsid-Enstatit auf, dessen Kristalle meist kleiner ausgebildet sind. Die kleinen, runden Forsteritkristalle sind sowohl in die rhombische, wie in die monokline Phase eingeschlossen, das Eisenoxyd jedoch nur in die monokline Phase. Daraus läßt sich die Kristallisationsfolge Forsterit, rhombischer Enstatit, monokliner Enstatit-Diopsid und Eisenoxyd rekonstruieren. Rhombische und monokline Phase sind also zumindest zum überwiegenden Teil nicht zur gleichen Zeit ausgeschieden, sondern nacheinander. In weiteren Untersuchungen müßte das diesen Ergebnissen entsprechende Phasendiagramm bestimmt werden.

Tabelle 7 (Erläuterung s. Text)

Nr.	Mol - %			
	CaO	MgO	FeO	$\text{FeO}_{1,5}$
80d	15,3	42,6	—	4,16
80h	2,91	45,8	—	2,33
92d	17,4	n. b.	6,0	n. b.
92h	6,17	n. b.	6,0	n. b.

In der Literatur finden sich über die Bildungsbedingungen von rhombischem Enstatit die widersprechendsten Angaben. Einzelheiten darüber entnehme man der Arbeit von LINDEMANN (1960). Aus dieser Veröffentlichung geht hervor, daß es bisher noch nicht gelungen ist, reinen rhombischen Enstatit aus Schmelzflüssen synthetisch herzustellen. LINDEMANN synthetisierte einen germaniumhaltigen Enstatit aus der Schmelze, in dem Ge^{4+} an Stelle des Si^{4+} in das Gitter eingebaut ist.

Die Umwandlungstemperatur des Enstatits in Klinoenstatit [1250° nach LINDEMANN und 1260° nach FOSTER (1951)] liegt über den Kristallisationstemperaturen der Magmen, so daß es erklärlich ist, daß in der Natur fast kein Klinoenstatit, sondern vorwiegend rhombischer Enstatit gefunden wurde, während aus reinen synthetischen Schmelzen nur Klinoenstatit erhalten wurde. Durch Zusätze, die die Schmelztemperatur senken (GeO_2 und Fe_2O_3 im Experiment, Fe^{2+} , Na^+ usw. in den natürlichen Laven), wird die Ausscheidungstemperatur unter den Umwandlungspunkt Enstatit-Klinoenstatit gedrückt. Dabei ist die Umwandlungstemperatur nach BROWN (1957) selbst wieder eine Funktion der chemischen Zusammensetzung. Außerdem wird wahrscheinlich durch den Einbau von Ge^{4+} das Enstatitgitter stabilisiert (LINDEMANN 1960). Das gleiche gilt für die Aufnahme von Fe^{3+} .

F. Einige geochemische und petrographische Schlußfolgerungen

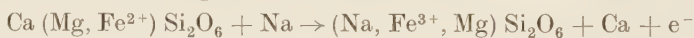
Zu Beginn einer Übertragung experimentell gewonnener Ergebnisse auf die Verhältnisse in der Natur müssen zuerst genau die Grenzen der Aussagefähigkeit und der Vergleichsmöglichkeiten abgesteckt werden.

Als erstes liegen die Kristallisationstemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Schmelzen im allgemeinen höher als die Temperaturen der Magmen. Bei Vergleichen muß also noch der nicht bekannte Temperaturkoeffizient der Mischkristallbildung beachtet werden.

Der Einfluß anderer nicht berücksichtigter Ionen muß eventuell einkalkuliert werden. Wie in Kapitel C III gezeigt wurde, können schon geringe Mengen bestimmter Ionen eine wesentliche Verschiebung in der Zusammensetzung der Mischkristalle mit sich bringen (vgl. z. B. die gegenseitige Beeinflussung von Na^+ und Al^{3+} bei der Mischkristallbildung). Der Einfluß der Flußmittel wie H_2O in den natürlichen Laven darf nicht vernachlässigt werden. Ferner spielt noch die Abkühlungsgeschwindigkeit und der Grad der Gleichgewichtseinstellung eventuell eine große Rolle.

Nach NIGGLI (1943) und DE ROEVER (1955) treten Omphacit und Jadeit nur in metamorphen Gesteinen auf. Die im Kapitel C gewonnenen Ergebnisse über die Mischkristallbildung zwischen Diopsid und Jadeit unterstützen diese Feststellung. Unter den normalen Bedingungen der vulkanischen Gesteinsbildung nimmt Diopsid nur bis etwa 10 Mol.-% Jadeit in sein Gitter auf. Zwar wird ein Überschuß von Al^{3+} unter Bildung von Augit (Augit = Al^{3+} -haltiger Diopsid) in das Gitter aufgenommen, jedoch bleibt der Gehalt an „Jadeitmolekülen“ konstant gering. Bei Abwesenheit von Fe^{3+} wird der Wert von 2,5 Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$ (entspricht 10 Mol.-% Jadeit) nicht erreicht. Bei der Durchsicht von 198 Analysen, die von verschiedenen Autoren zusammengetragen wurden, findet sich keine, die diesen Verhältnissen nicht entsprechen würde. Ein den Wert von 2,5 Mol.-% ($\sim 1,5$ Gew.-%) Na_2O übertreffender Na-Gehalt in den Analysen wird stets durch Fe^{3+} bzw. Cr^{3+} kompensiert. Ausnahmen bilden die metamorph, d. h. unter besonderen Temperatur-Druck-Bedingungen gebildeten Omphacite und Jadeite.

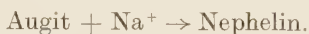
In diesem Zusammenhang sei auch auf die metasomatische Ägirinisation und Nephelinisation von diopsidischem Pyroxen hingewiesen (BORODIN 1958). BORODIN kommt bei der Alkalimetasomatose von Diopsiden zu den gleichen Ergebnissen, wie sie hier unter ganz anderen Bedingungen gewonnen wurden. Eine Ägirinisation von Diopsid nach dem Schema



wird durchaus beobachtet, nicht aber eine „Jadeitisation“ nach dem Schema



Statt dessen wird das Pyroxengitter gesprengt, und Nephelin tritt auf:



Das heißt, daß auch bei der Metasomatose Na^+ und Fe^{3+} zusammen in das Diopsidgitter eingehen, nicht aber Na^+ und Al^{3+} , es sei denn unter Zerstörung des Pyroxengitters.

Nach A. SCHÜLLER (Vortrag Heidelberg 1960) ist Jadeit bisher nur an 3 Stellen der Erde gefunden worden. Aus Reliktstrukturen schließt SCHÜLLER jedoch auf eine metasomatische Bildung. Wegen der Seltenheit des Minerals müssen aber zur Bildung ganz bestimmte Bedingungen nötig sein, die bei den normalen Alkalimetasomatosen, wie sie BORODIN beschrieben hat, nicht vorliegen.

G. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde das Problem der Mischkristallfähigkeit zwischen Pyroxenen mit 2wertigen Kationen (Ca , Mg , Fe^{2+}) SiO_3 als Wirtskristall und 1- und 3wertigen Kationen Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} als Mischkomponenten untersucht. Zu diesem Zweck wurden synthetisch trockene Schmelzen hergestellt.

Die ausgeschiedenen Pyroxenphasen haben wir isoliert und mikrochemisch analysiert sowie röntgenographische und optische Konstanten bestimmt. Die theoretischen Grundlagen für die Untersuchung solcher Mischkristallsysteme wurden erörtert. Es wurden die Grenzen der Mischkristallfähigkeit für das System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, für das die Liquiduskurve bekannt ist, festgestellt. Außerdem ist die gegenseitige Beeinflussung der Ionen bei der Mischkristallbildung untersucht worden. Im Zusammenhang mit diesen Experimenten konnten Aussagen über den Einbau des Fe^{3+} in Si^{4+} -Positionen der Pyroxengitter gemacht werden. Ferner wurden Beiträge zum Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten geliefert und rhombischer Enstatit synthetisch dargestellt. Schließlich konnten einige geochemische und petrographische Schlußfolgerungen gezogen werden.

Im einzelnen liegen folgende Ergebnisse vor:

1. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß zumindest in manchen veröffentlichten Phasendiagrammen, deren Komponenten nur optisch oder röntgenographisch bestimmt wurden, anstelle von reinen Phasen Mischkristalle vorliegen müssen.

2. Die früher bestimmten Grenzkonzentrationen für die Mischkristallfähigkeit zwischen Diopsid und Al_2O_3 , Fe_2O_3 sowie $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ sind zu niedrig, da in den synthetischen Schmelzen kein Phasengleichgewicht in experimentell vernünftigen Zeiten erreicht werden kann. Es wird vorgeschlagen, die wahren Grenzkonzentrationen durch Extrapolation der Soliduskurven zu bestimmen.

3. Na^+ und Fe^{3+} bilden mit Diopsid eine vollständige Mischkristallreihe Diopsid-Akmit. Bei Gegenwart von Al^{3+} dagegen geht Na^+ nur in geringem Maße in Diopsid ein. Die Mischkristallfähigkeit Diopsid-Jadeit ist beschränkt und liegt bei $\sim 10\%$ Jadeit ($\sim 2,5$ Mol-% $\text{NaO}_{0,5}$). Ein höherer Na^+ -Gehalt ist nur in Gegenwart von Fe^{3+} möglich. Diese Werte gelten auch für magmatisch und metasomatisch gebildete natürliche Pyroxene.

4. Das Verhältnis $[\text{Al}^{3+}]_{\text{Schmelze}}/[\text{Al}^{3+}]_{\text{Kristall}}$ ist vom Na^+ -Gehalt in einer noch nicht quantitativ erfaßbaren Weise abhängig.

5. Die Maximalkonzentration des $\text{AlO}_{1,5}$ im Diopsid ist > 13 Mol-%, die des $\text{FeO}_{1,5}$ > 5 Mol-% (bei Abwesenheit von Na^+). Fe^{3+} und Al^{3+} behindern sich beim Eintritt in das Diopsidgitter nicht. Die Aufnahmefähigkeit für Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} nimmt mit steigendem Mg-Gehalt des Wirtskristalls ab.

6. Der Einbau von 5 Mol-% $\text{FeO}_{1,5}$ in Diopsid und damit 2,5 Mol-% in Si^{4+} -Position bewirkt keine wesentliche Änderung der Gitterkonstanten. Durch 13 Mol-% Al^{3+} wird jedoch die Zelle verkleinert. Die Zelldimensionen von Diopsid-Akmit-Mischkristallen liegen zwischen denen des Diopsids und Akmits.

7. Von allen Proben wurden die optischen Eigenschaften bestimmt. Die optischen Daten des Diopsids werden von zusätzlichen Al^{3+} -Gehalten wenig berührt. Dagegen ist eine gegenseitige Beeinflussung von Al^{3+} und Fe^{3+} in bezug auf Farbe, Doppelbrechung und Brechzahl festzustellen.

8. Die Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten wird durch Fe^{3+} -Gehalt der Schmelze nicht geschlossen, sondern es kommt im Gegenteil zur Auskristallisation von Klinopyroxen und Fe^{3+} -haltigem rhombischem Enstatit. Letzterer wurde somit erstmalig aus der Schmelze synthetisch dargestellt. Die Kristallisationsfolge ist dabei Forsterit, rhombischer Enstatit, monokliner Diopsid-Enstatit, Fe-Oxyd.

Tabelle 8

Nr.	Zusammensetzung der Schmelzgemische Gew. - %	Zusammensetzung der Kristalle in Mol - %						
		AlO _{1,5}	NaO _{0,5}	CaO	MgO	SiO ₂	FeO _{1,5}	FeO
4	Di + 10 Ja	1,77	1,10	21,7	25,6	49,8		
5	Di + 30 Ja	2,61	1,38	21,3	25,1	49,6		
3	Di + 50 Ja	3,13	1,69	21,5	24,4	49,3		
64	Di + 15 Al ₂ O ₃ + 1 Ja	13,2	0,286	20,9	22,1	43,5		
62	Di + 15 Al ₂ O ₃ + 5 Ja	13,3	0,552	19,7	22,7	43,6		
74	Di + 15 Al ₂ O ₃ + 20 Ja	12,6	0,761	20,6	22,0	44,1		
91	Di + 10 Al ₂ O ₃ + 30 Ja	10,6	1,05	21,3	21,6	45,5		
34	Di + 50 Ak		5,88	17,3	19,4	49,0	8,37	
39	Di + 35 Ak + 15 Ja	0,948	4,51	19,2	20,7	48,8	5,81	
43	Di + 25 Ak + 25 Ja	1,20	3,68	20,4	21,5	49,2	3,96	
57	Di + 10 Ak + 40 Ja	3,31	2,65	20,8	22,6	48,8	1,95	
53	Di + 15 Al ₂ O ₃	13,2		20,8	22,5	43,5		
44	Di + 13 Fe ₂ O ₃			22,3	25,1	47,7	4,99	
46	Di + 20 Fe ₂ O ₃			22,5	25,0	47,6	4,91	
60	Di + 10 Fe ₂ O ₃ + 15 Al ₂ O ₃	15,8		18,7	20,5	39,0	6,01	
80	80h (hell)			2,91	45,8	49,0	2,23	
80	17 Ca + 68 Mg + 15 Fe ₂ O ₃ 80d (dunkel)			15,3	32,6	47,9	4,16	
85	31,5 Ca + 38,5 Mg + 30 Ja	1,95	1,20	18,4	28,8	49,6		
86	22,5 Ca + 27,5 Mg + 50 Ak		4,90	14,6	25,1	49,5	5,93	
87	22,5 Ca + 27,5 Mg + 25 Ja + 25 Ak	1,08	2,90	17,9	25,5	48,9	3,69	
88	28 Ca + 18,2 Mg + 23,8 Fe ²⁺ + 30 Ja	2,22	2,01	21,2	20,1	49,9		4,46
89	20 Ca + 13 Mg + 17 Fe ²⁺ + 50 Ak		4,91	18,7	13,5	49,8	5,61	7,49
90	20 Ca + 13 Mg + 17 Fe ²⁺ + 25 Ak + 25 Ja	2,40	3,48	19,6	13,6	48,7	3,75	8,48

Ja = Jadeit (NaAlSi₂O₆); Ak = Akmit (NaFeSi₂O₆); Ca = CaSiO₃; Mg = MgSiO₃;
Fe²⁺ = FeSiO₃.

Nr.	Zusammensetzung der Mischkristalle in Gew. - %							Summe
	AlO _{1,5}	NaO _{0,5}	CaO	MgO	SiO ₂	FeO _{1,5}	FeO	
4	1,65	0,621	22,2	18,8	54,5			97,8
5	2,42	0,777	21,7	18,4	54,2			97,5
3	3,16	1,04	23,8	19,45	58,5			105,9
64	12,5	0,163	21,8	16,5	48,5			99,5
62	12,7	0,318	20,7	17,1	48,9			99,8
74	12,4	0,456	22,3	17,1	51,1			103,4
91	9,95	0,60	22,0	16,0	50,2			98,8
34		3,30	17,6	14,2	53,2	12,1		100,4
39	0,915	2,64	20,3	15,8	55,4	8,8		103,9
43	1,12	2,08	20,9	15,8	53,9	5,77		99,6
57	3,08	1,50	21,3	16,6	53,3	2,84		98,6
53	12,6		21,7	16,9	48,6			99,8
35	12,8							
44			22,5	18,2	51,6	7,2		99,5
46			23,0	18,4	52,0	7,15		100,6
60	13,9		18,1	14,25	40,5	8,3		95,2
80h			3,24	36,6	58,3	3,53		103,7
80d			15,3	23,5	51,4	5,93		96,1
92h			6,17	n. b.		n. b.	6,0	
92d			17,4	n. b.		n. b.	6,0	
85	1,96	0,737	20,0	22,9	58,4			104,0
86		2,94	15,8	19,6	57,5	9,17		105,0
87	1,07	1,75	19,5	19,9	56,7	5,72		104,6
88	2,12	1,07	22,3	15,2	56,1		6,0	102,8
89		2,88	19,9	10,3	56,6	8,5	10,2	108,3
90	2,25	1,98	20,2	10,1	53,7	5,5	11,2	104,9

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Nr.	Zusammensetzung der Schmelzgemische in Mol-%						
	AlO _{1,5}	NaO _{0,5}	CaO	MgO	SiO ₂	FeO _{1,5}	FeO
4	2,66	2,66	22,3	22,3	50,0		
5	7,89	7,89	17,1	17,1	50,0		
3	12,9	12,9	12,1	12,1	50,0		
64	16,0	0,265	20,8	20,8	42,1		
62	17,0	1,32	19,7	19,7	42,1		
74	20,8	5,23	15,9	15,9	42,2		
91	18,1	7,82	14,6	14,6	47,9		
34		12,1	12,9	12,9	50,0	12,1	
39	4,06	12,4	12,6	12,6	50,0	8,36	
43	6,69	12,5	12,5	12,5	50,0	5,83	
57	10,5	12,8	12,2	12,2	50,0	2,28	
53	15,8		20,5	20,5	42,1		
35	20,9		19,8	19,8	39,5		
44			22,7	22,7	45,4	9,15	
46			21,4	21,4	42,7	14,5	
60	16,3		19,2	19,2	38,4	6,92	
85	7,80	7,80	14,3	20,1	50,0		
86		12,8	10,1	14,3	50,0	12,8	
87	6,63	12,4	10,4	14,7	50,0	5,80	
88	8,25	8,25	13,4	10,1	50,0		10,0
89		13,3	9,32	7,01	50,0	13,3	6,98
90	6,91	13,0	9,62	7,23	50,0	6,04	7,21
80			8,02	36,9	44,9	10,2	
92			8,90	25,8	46,4	7,17	11,7

Tabelle 9

Nr.	n _α	n _β	n _γ	Δn	2 V	Phasen
4	1,669	1,677	1,695	0,026	63°	Pyr., Glas
5	1,668	1,675	1,695	0,027	60°	Pyr., Glas
3	1,668	1,678	1,695	0,027	60°	Pyr., Glas
64	1,678	1,688	1,704	0,026	67°	Pyr., feinkr. Grundmasse
62	1,678	1,687	1,703	0,025	69°	Pyr., feinkr. Grundmasse
74	1,678	1,688	1,704	0,026	72°	Pyr., Glas
91	1,675	1,683	1,698	0,023	n. b.	n. b.
34	1,702	1,721	1,740	0,038	90°	Pyr., Glas
39	1,693	1,708	1,732	0,039	78°	Pyr., Glas
43	1,686	1,699	1,719	0,033	n. b.	Pyr., Glas
57	1,678	1,691	1,708	0,030	67°	Pyr., Glas
53	1,678	1,688	1,704	0,026	n. b.	Pyr., feinkr. Grundmasse
35			n. b.			
44	1,693	1,707	1,738	0,045	66°	Pyr., Oxyd
46	1,693	1,707	1,738	0,045	66°	Pyr., Oxyd
60	1,725	1,735	1,751	0,026	80°	Pyr., Oxyd, Feldspat
80h	1,662	1,667	1,674	0,012	n. b.	Forsterit, Entstatit
80d	1,683	1,699	1,710	0,027	65°	Diopsid-Entstatit, Oxyd
85	1,662	1,671	1,687	0,025	62°	Pyr., Glas
86	1,692	1,703	1,724	0,032	66°	Pyr., Glas, Oxyd
87	1,688	1,701	1,720	0,032	n. b.	Pyr., Glas
88	1,686	1,697	1,715	0,029	60°	Pyr., Glas
89	n. b.	1,765	n. b.	n. b.	80°	Pyr., Glas, Oxyde
90	n. b.	1,763	n. b.	n. b.	82°	Pyr., Glas

Zum Abschluß möchte ich Herrn Prof. Dr. TH. ERNST herzlich für viele wertvolle Anregungen und Hinweise sowie für die großzügige materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

Den Herren Dr. W. LINDEMANN und Dr. K. VON GEHLEN danke ich für die Überlassung von Röntgenaufnahmen und röntgenographischen Daten sowie für wichtige Diskussionsbeiträge.

Literatur

- Asklund, B.: Petrological studies in the neighbourhood of Stavsjö at Kolmården. Granites and associated basic rocks of the Stavsjö area. Sver. Geol. Undersök., Ser. C. Årsbok **17**, 1—121 (1925).
- ATLAS, L.: The polymorphism of MgSiO_3 and solid-state equilibria in the system MgSiO_3 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. J. Geology **60**, 125—147 (1952).
- BARTH, T. F. W.: Pyroxen von Hiva Oa, Marquesas-Inseln und die Formel titanhaltiger Augite. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **64**, 217—224 (1931a).
- Crystallization of pyroxenes from basalts. Amer. Mineral. **16**, 195—208 (1931b).
- Sub-solidus diagram of pyroxenes from common mafic magmas. Norsk geol. Tidsskr. **29**, 218—221 (1951).
- BENSON, W. N.: The basic igneous rocks of Eastern Otago and their tectonic environment: Trans. Roy. Soc. New Zealand **74**, 71—123 (1944).
- BORODIN, L. S.: The chemistry of aegirization and nephelinization of pyroxene in the formation of metasomatic nepheline-pyroxene rocks (ijolites). Geochemistry, A Trans. of Геохимия 637—640 (1958).
- BOWEN, N. L.: The ternary system: diopside-forsterite-silica. Amer. J. Sci. **38**, 207—264 (1914).
- J. F. SCHAIERER and E. POSNJAK: The system, CaO-FeO-SiO_2 . Amer. J. Sci. **26**, 193—284 (1933).
- BOYD, F. R. and J. L. ENGLAND: Phase equilibria at high pressure. Carnegie Inst. Wash. 156 (1955/56).
- BROWN, G. M.: Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Min. Mag. **31**, 511—543 (1957).
- Effect of ion substitution on cell dimensions of clinopyroxenes — Amer. Mineral. **45**, 15—38 (1960).
- DIXON, B. E., and W. Q. KENNEDY. Optically uniaxial titanaugite from Aberdeenshire. Z. Kristallogr. A **86**, 112—120 (1933).
- DOELTER, C.: Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2, S. 583 u. a. Dresden u. Leipzig 1914.
- EDWARDS, A. B.: Differentiation of the dolerites of Tasmania. J. Geology **50**, 451—480, 570—610 (1942).
- ERNST, TH.: Über Schmelzgleichgewichte im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$ und Bemerkungen über die Minerale Pseudobrookit und Arizonit. Z. angew. Mineral. **4**, 394 (1943).
- EULER, R., u. E. HELLNER: Hydrothermale und röntgenographische Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralien — IV über hydrothermal hergestellten Ägirinaugit. Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 177 (1958).
- FAUST, G. T.: The fusion relations of iron-orthoclase, with a discussion of the evidence for the existence of an iron-orthoclase molecule in feldspars: Amer. Mineral. **21**, 735—763 (1936).
- FOSTER, W. R.: High-temperature X-ray diffraction study of the polymorphism of MgSiO_3 . J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 255 (1951).
- HESS, H. H.: Pyroxenes of common mafic magmas: Amer. Mineral. **26**, 515—555, 573—579 (1941).
- HESS, H. H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. Amer. Mineral. **34**, 621—666 (1949).
- KUNO, H.: Petrology of Hakone volcano and adjacent areas. Japan. Bull. geol. Soc. Amer. **61**, 957—1020 (1950).
- Ion substitution in the diopside-ferropigeonite series of clinopyroxenes. Amer. Mineral. **40**, 70—93 (1955).
- LINDEMANN, W.: Strukturuntersuchungen der Kettensilikate unter besonderer Berücksichtigung der Mg-Pyroxene. Z. Kristallogr. (im Druck).

- MACDONALD, G. A.: Pyroxenes in Hawaiian lavas. *Amer. J. Sci.* **242**, 626—629 (1944).
- MOROZEWICZ, J.: Experimentelle Untersuchungen über die Bildungen der Minerale im Magma. *Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt.* **18**, 116 (1899).
- MUAN, A.: Phase equilibria at liquidus temperatures in the system iron oxydes-alumina-silica in air atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* **40**, 121 (1957).
- Phase equilibrium relation at liquidus temperatures in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Amer. Ceram. Soc.* **40**, 421 (1957).
- MUIR, I. D.: The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion, eastern Greenland. *Mineral. Mag.* **29**, 690—714 (1951).
- N. N. (1948/49): *Carnegie Inst. Year Books*, p. 33.
- NIGGLI, P.: Gesteinschemismus und Mineralchemismus II. Die Pyroxene der magmatischen Kristallisation. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **23**, 538 (1943).
- NORTON, D. A., and W. S. CLAVAN: Optical mineralogy, chemistry and X-ray crystallography of ten pyroxenes. *Amer. Mineral.* **44**, 844 (1959).
- NOWOTNY, H., u. R. FUNK: Ein Beitrag zum System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Radex-Rdsch.* **334** (1951).
- POLDERVAART, A., and H. H. HESS: Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. *J. Geology* **59**, 472—489 (1951).
- ROEVER, W. P. DE: Genesis of Jadeite by low-grade metamorphism. *Amer. J. Sci.* **253**, 283 (1955).
- ROSENQVIST, I. TH.: Investigations in the crystall chemistry of silicates. III. The relation haematite-microcline. *Norsk geol. Tidsskr.* **29**, 65—76 (1951).
- SCHMAHL, N. G.: Die Beziehungen zwischen Sauerstoffdruck, Temperatur und Zusammensetzung im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. *Z. Elektrochem.* **47**, 821—835 (1941).
- SCHÜLLER, K. H.: Das Problem Akmit-Ägirin. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 112—138 (1958).
- SCHUMOFF-DELEANO, V.: Einige Versuche über das Zusammenkristallisieren von Diopsid und Jadeit. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* **227** (1913).
- SEGNIT, E. R.: Some data on synthetic aluminous and other pyroxenes: *Min. Mag.* **30**, 218 (1953).
- SOSMAN, R. B., and J. C. HOSTETTER: The reduction of iron oxides by platinum with a note on the magnetic susceptibility of iron-bearing platinum. *J. Washington Acad. Sci.* **5**, 293 (1915).
- SOSMAN, R. B., and J. C. HOSTETTER: The oxides of iron. I. Solid solutions in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 807 (1916).
- II. The dissociation of ferric oxide in air. *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 1188 (1916).
- SVETKOV, A. I.: Synthese von Aluminiumpyroxenen und die Abhängigkeit ihrer optischen Daten von der Zusammensetzung. *Min. Soc. Russ. Min., Ser. 2* **74**, 215—222 (1945). *Ref. Zbl. Mineral. I*, 371 (1952).
- TRÖGER, W. E.: Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952.
- WARREN, B., and W. L. BRAGG: The structure of diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. *Z. Kristallogr.* **69**, 168 (1929).
- WASHINGTON, H. S.: The jades of Middle Amerika. *Proc. nat. Acad. Sci.* **8**, 319—326 (1922).
- WINCHELL, A. N.: The microscopic characters of artificial inorganic solid substances or artificial minerals. New York 1931.
- YODER, H. S.: The jadeitproblem. *Amer. J. Sci.* **248**, 225—248, 312—334 (1950).
- ZWAAN, P. C.: On the determination of pyroxenes by X-ray powder diagrams. *Leidse Geol. Meded.* **19**, 167—276 (1955).

Dipl.-Chem. Dr. GERT KÖNIG,
Mineralogisches Institut der Universität, Erlangen, Schloßgarten 5

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg

Lebenslauf

Name: Gert König
Geburts-tag: 17. 3. 1931
Geburtsort: Minden (Westf.)
Vater: Ludwig Heinrich König, Kaufmann
Mutter: Elfriede König, geb. Ruhland
Heimatort: Petershagen/Weser
Schulen: Volksschule Petershagen/Weser (1937—1943)
Staatliche Aufbauschule Petershagen/Weser von 1943—1945,
1947—1951
Reifezeugnis 1951
Studium: Chemie in Münster (Westf.) von 1951—1954
Chemie in Erlangen 1954—1957
Mineralogie in Erlangen 1957—1960
Prüfungen: Vor- und Hauptdiplom für Chemiker

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von September 1957 bis Februar 1960 im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen durchgeführt.

